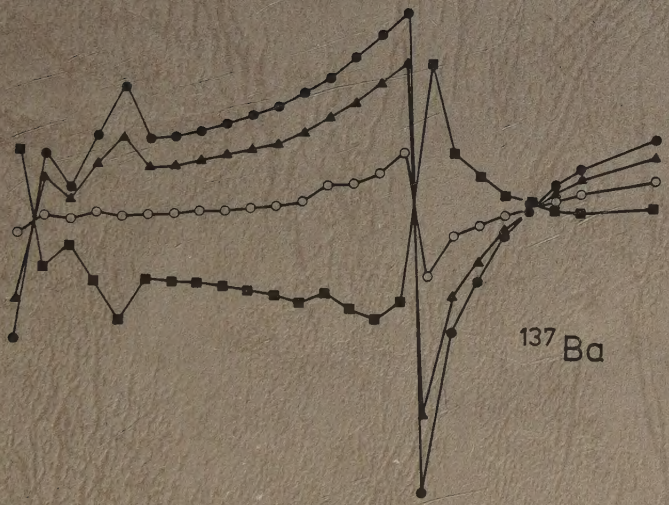
Hochauflösende Laserspektroskopie von Barium-Rydbergzuständen gerader und ungerader Parität durch stufenweise Anregung



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Jörg Neukammer
aus Berlin

1983

RIJKS-
UNIV.
LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546607_0020

Hochauflösende Laserspektroskopie von Barium-Rydbergzuständen gerader und ungerader Parität durch stufenweise Anregung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Jörg Neukammer
aus Berlin

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Matthias

2. Gutachter: Prof. Dr. I. Hertel

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 25.7.1983

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	3
2.	Hochauflösende Spektroskopie mit zwei Farbstofflasersystemen	6
2.1	Unterdrückung der Crossoversignale durch die Intermodulation der Besetzungszahl des Grundzustandes	9
2.1.1	Intermodulierte Sättigungsspektroskopie an der Na-D_1-Linie	9
2.1.2	Linienverschmälerung durch die Intermodulation der Besetzungszahl des Grundzustandes	16
2.1.3	Zusammenfassung der Experimente am Natrium	23
2.2	Stufenweise Anregung im Barium	24
2.2.1	Optischer Nachweis der Anregung von Barium-Rydbergzuständen: Die optisch-optische Doppelresonanz	27
2.2.2	Nachweis der Anregung der Barium-Rydbergzustände mit der thermionischen Diode	43
2.2.3	Stufenweise Anregung von Barium-Rydbergzuständen ungerader Parität	45
2.2.4	Auswertung der mit der Zwei-Stufen-Anregung gemessenen Spektren	51
3.	Untersuchung der elektronischen Struktur von Barium-Rydbergzuständen gerader und ungerader Parität	56
3.1	Einflüsse von Konfigurationswechselwirkungen auf die Isotopieverschiebungen der 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 6s ns $^1S_0$, 6s nd $^1D_2$ Übergänge	56
3.2	Die Hyperfeinstruktur gestörter 6s ns $^3S_1$ Rydbergzustände	73
3.3	Hyperfeininduzierte Mischungen der 6s ns $^{1\text{x}3}S$ Serien	81

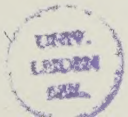
Inhaltsverzeichnis

		Seite
3.4	Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung der 6s nd $^{1,3}D$ Rydbergzustände	93
3.5	Hyperfeinstruktur und Drei-Kanal-Quantendefekt-Analyse der 6s nd $^{1,3}D$ Rydbergzustände	120
3.6	Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung der 6s np $^{1,3}P$ Serien	136
3.7	Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s nf $^{1}F_3$ und 6s nf $^{3}F_{2,3}$ Rydbergzustände	149
4.	Zusammenfassung	158
	Liste der Referenzen	161
	Anhang	165
I	Berechnung der bei der Intermodulationstechnik beobachteten Linienverschmälerung	165
II	Berechnung des Verstärkungsfaktors bei der optisch-optischen Doppelresonanz	170
III	Zusammenfassung der Messdaten der 6s nℓ $^{1,3}L$ Serien	174

1. Einleitung

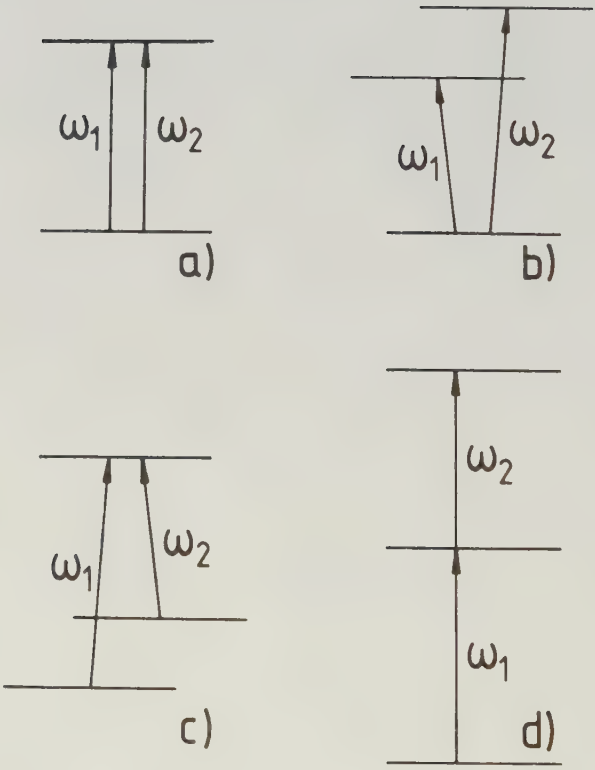
Die Messung der Hyperfeinstrukturen und Isotopieverschiebungen von Barium-Rydbergzuständen gerader und ungerader Parität wurden mit dem Ziel durchgeführt, die elektronische Struktur der untersuchten Zustände zu bestimmen. Im Gegensatz zu den bereits untersuchten Atomen mit einem äußeren Elektron /1,2/ kommt es bei den Zwei-Elektronen-Systemen, zu denen das Barium zählt, zur Wechselwirkung von doppelt angeregten Elektronenkonfigurationen mit den zu einer Rydbergserie gehörenden einfach angeregten Zuständen. Während sich bei Atomen mit einem äußeren Elektron die physikalischen Messgrößen stetig mit der Hauptquantenzahl n ändern, beobachtet man bei den Zwei-Elektronen-Systemen drastische Änderungen physikalischer Eigenschaften innerhalb einer Rydbergserie, die durch Konfigurationswechselwirkungen verursacht werden.

Unter den Zwei-Elektronen-Systemen, von denen als erstes das Ytterbium /3/ und parallel zu dieser Arbeit Strontium /4,5/ und Calcium /6,7/ untersucht wurden, zeichnet sich das Barium durch eine besondere Vielfalt an doppelt angeregten Zuständen, die unterhalb der ersten Ionisierungsgrenze liegen, aus. Wegen der sich daraus ergebenden Komplexität des Barium-Spektrums sind die aus den Energielagen der Zustände mit Hilfe der Viel-Kanal-Quantendefekt-Theorie /8/, die im folgenden mit MQDT (Multi Channel Quantum Defect Theory) abgekürzt werden wird, errechneten Wellenfunktionen teilweise falsch. Die Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturaufspaltungen von Rydbergzuständen wurden im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal zur quantitativen Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten von durch Konfigurationswechselwirkungen beeinflußten Wellenfunktionen verwendet /10-14/. Die aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung der



6s nd $^1D_2$ Serie gewonnenen Daten wurden in eine neue MQDT-Analyse /15/ eingeschlossen, so daß im Gegensatz zur ersten Analyse dieser Serie /9/ die Wellenfunktionen korrekt beschrieben werden.

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden mit zwei schmalbandigen, frequenzstabilisierten Farbstofflasersystemen durchgeführt. Neben den Experimenten am Natrium /16/ wird die optisch-optische Doppelresonanz /17/ vorgestellt, eine Technik, die den Nachweis der Anregung von Rydbergzuständen durch eine einfache Messung der Transmissionsänderung eines der beiden Laserstrahlen erlaubt. Die Rydbergzustände ungerader Parität wurden durch die Kombination eines Quadrupolüberganges, der vom $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand des Bariums in den $5d^2\ ^1D_2$ Zwischenzustand führt, mit in die entsprechenden Endzustände der 6s np und 6s nf Serien führenden Dipolübergängen erreicht.



Figur 1 Schematische Darstellung verschiedener Drei-Niveau-Systeme. Eingezeichnet sind die Übergangsfrequenzen ω_1 und ω_2 der beiden Übergänge.

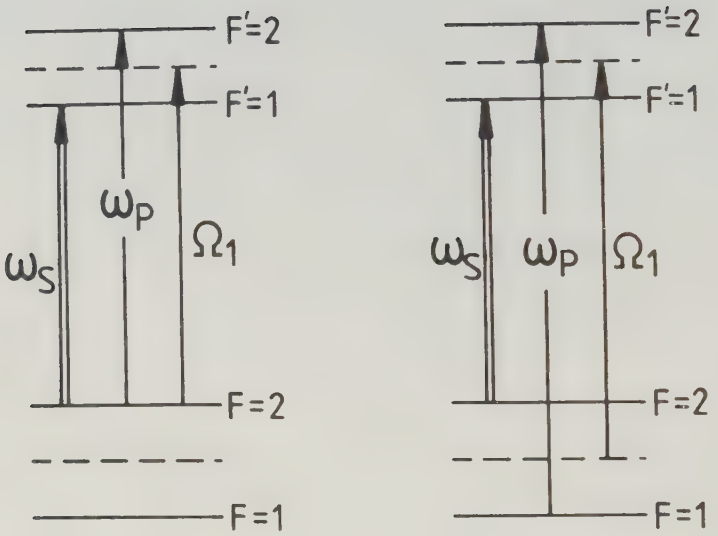
2. Hochauflösende Spektroskopie mit zwei Farbstofflasersystemen

Der Einsatz eines zweiten Farbstofflasers in der Spektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Drei-Niveau-Systemen. Durch die Verwendung von frequenzstabilisierten Lasersystemen mit einer Bandbreite von etwa 1 MHz gelingt die Unterdrückung des Dopplereffektes, da beide Laserstrahlen nur mit Atomen oder Molekülen einer bestimmten Geschwindigkeitsklasse wechselwirken. Dieser Effekt heißt Laser-induzierte-Linienverschmälerung (Laser Induced Line Narrowing) /18/. In Bild 1 sind die verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung der atomaren oder molekularen Energieniveaus dargestellt. Doppler-freie Methoden zur Untersuchung eines Zwei-Niveau-Systems (Fig. 1a) sind die Sättigungsspektroskopie /19/ und die intermodulierte Fluoreszenzspektroskopie /20/. Für die Spektroskopie an den in Figur 1b - 1d dargestellten Systemen findet man in der Literatur verschiedene Namen: 'Modulated-Population Spectroscopy' /21/, 'Absorpton Line Narrowing' /22,23/ oder 'Hole Burning Spectroscopy' /20/, wobei der zuletzt genannte Begriff sich auch auf die Sättigungs- und Fluoreszenzspektroskopie bezieht. Ein Figur 1d entsprechendes Anregungsschema wird als 'Two-Photon Spectroscopy' /24,25/, stufenweise Anregung oder optisch-optische Doppelresonanz /17/ bezeichnet. Diese Meßmethoden nutzen die oben erwähnte Wechselwirkung zweier Laserstrahlen mit bestimmten Geschwindigkeitsensemblen innerhalb der Dopplerkurve aus, um den Dopplereffekt zu unterdrücken, und können deshalb unter dem Oberbegriff 'Laser Induced Line Narrowing' zusammengefaßt werden. Neben den durch diese 'Laser-induzierte-Linienverschmälerung' hervorgerufenen Doppler-freien Signalen werden auch kohärente Zwei-Photonen-Signale beobachtet, die bei dem in Figur 1c dargestellten System zum stimulierten Raman-Prozess führen. In der gestreckten Anordnung der Niveaus (Fig. 1d) liefert die

kohärete Zwei-Photonen-Spektroskopie nur dann Doppler-freie Signale, wenn die Frequenzen ω_1 und ω_2 identisch sind. Da die geringe Anregungswahrscheinlichkeit des Endzustandes über ein virtuelles Niveau durch die zur Verfügung stehenden hohen Ausgangsleistungen von Ringlasersystemen und durch empfindliche Detektoren kompensiert werden kann, hat die kohärente Zwei-Photonen-Spektroskopie breite Anwendung gefunden /1,2,4-7/. Alle bisher angegebenen Techniken benutzen als Probe eine Zelle, in der sich die zu untersuchende Substanz befindet. Eine Alternative zur Unterdrückung der Dopplerverbreiterung der Spektrallinien bietet die Kombination eines Atom- oder Molekülstrahles mit einem oder zwei schmalbandigen Lasersystemen /3,26,27/.

Im folgenden werden Modifikationen der Sättigungsspektroskopie und der 'Modulated-Population Spectroscopy' am Beispiel der Natrium-D-Linien vorgestellt. Das Ergebnis beider Techniken ist die Steigerung der spektralen Auflösung durch die Unterdrückung der Crossoversignale /16/. Außerdem wurde eine Linienverschmälerung der Doppler-freien Signale beobachtet, die mit Hilfe eines Ratengleichungsmodells erklärt werden kann. Im zweiten Teil des experimentellen Kapitels wird die Zwei-Stufen-Anregung (Fig.1d) im Barium besprochen. Das Ausnutzen optischer Pumpeffekte ermöglicht einen empfindlichen Nachweis der Anregung von Rydbergzuständen durch die Messung der durch die Barium-Zelle transmittierten Intensität des Laserstrahles der Frequenz ω_1 (Fig. 1d). Die quantitative Diskussion der Erhöhung des Signals und des Signal-Rausch-Verhältnisses liefert gute Übereinstimmung mit dem Experiment /17/. Die Besetzung der Rydbergzustände wurde außerdem durch den Einsatz der thermionischen Diode /1/ nachgewiesen. Die Empfindlichkeit dieses Detektors ermöglichte den Nachweis einer Zwei-Stufen-Anregung über einen Quadrupolübergang und damit die systematische Untersuchung von Barium-Rydberg-

zuständen ungerader Parität.

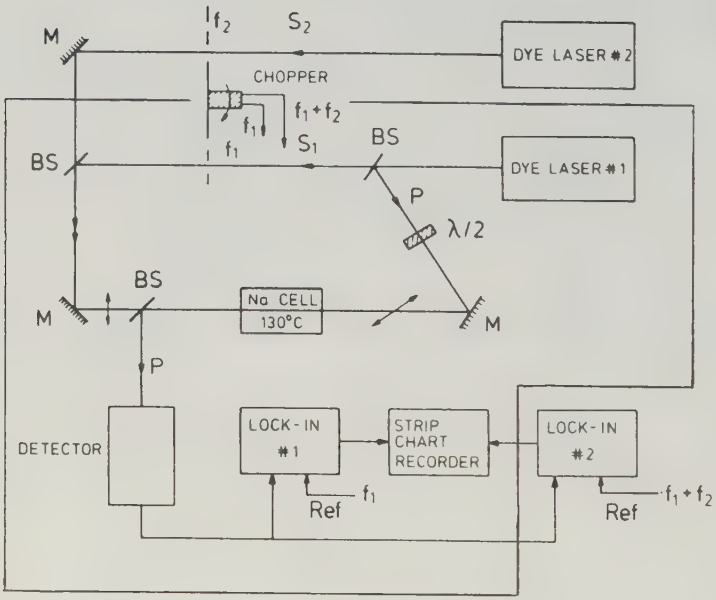


Figur 2 Entspricht die Laserfrequenz Ω_1 dem Mittelwert zweier atomarer Resonanzfrequenzen, so kommt es zu einer Wechselwirkung beider Strahlen mit demselben Geschwindigkeitsensemble $v_{||} \neq 0$. Die Frequenz Ω_1 des Lasers wird zu $\omega_s = \Omega_1 (1 - v_{||}/c)$ verschoben und stimmt mit der Resonanzfrequenz des Überganges $F = 2 \rightarrow F' = 1$ überein. Die Frequenz des Probenstrahles wird gleichzeitig zu $\omega_p = \Omega_1 (1 + v_{||}/c)$ verschoben und induziert einen anderen atomaren Übergang.

2.1 Unterdrückung der Crossoversignale durch die Intermodulation der Besetzungszahl des Grundzustandes

2.1.1 Intermodulierte Sättigungsspektroskopie an der Na-D_1-Linie

Bei der Messung von Hyperfeinstrukturaufspaltungen mit Hilfe der Sättigungsspektroskopie werden neben Signalen, die zu den atomaren Resonanzfrequenzen gehören, zusätzliche Signale beobachtet, die als Crossoversignale bezeichnet weden /19/. Bei der Sättigungsspektroskopie (Fig. 3) wird ein Laserstrahl in zwei gegenläufige Strahlen aufgeteilt, die sich innerhalb der Zelle, die die zu untersuchende Probe enthält, überlappen. Der Strahl mit der größeren Intensität, der Sättigungsstrahl S_1, wird durch einen mechanischen Zerhacker mit der Frequenz f_1 intensitätsmoduliert. Als Meßgröße dient die durch die Zelle transmittierte Intensität des zweiten Strahles, der als Abtast- oder Probenstrahl P bezeichnet wird. Mit Hilfe der Lock-in-Technik wird derjenige Anteil des Probenstrahles, der mit der Frequenz f_1 moduliert ist, als Funktion der Laserfrequenz Ω_1 registriert. Der Probenstrahl ist nur dann mit der Frequenz f_1 intensitätsmoduliert, wenn beide Laserstrahlen mit denselben Atomen wechselwirken. Entspricht die Laserfrequenz Ω_1 der Resonanzfrequenz eines ruhenden Atoms, so werden beide Laserstrahlen nur mit denjenigen Atomen wechselwirken, die keine Geschwindigkeitskomponente parallel zum Sättigungsstrahl oder zum Probenstrahl besitzen, $v_{||} = 0$. Im Gegensatz dazu werden die Crossoversignale von Atomen verursacht, für die $v_{||} \neq 0$ ist und Sättigungs- und Probenstrahl wegen des unterschiedlichen Vorzeichens der Dopplerverschiebung mit verschiedenen atomaren Niveaus resonant sind.

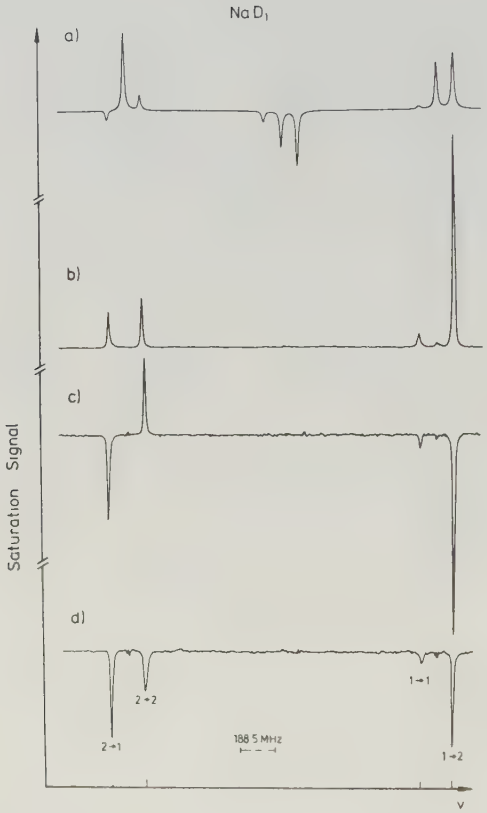


Figur 3 Versuchsaufbau der intermodulierten Sättigungsspektroskopie. Der eingerahmte Teil des Aufbaus entspricht der üblichen Sättigungsspektroskopie, bei der der Laserstrahl in einen Sättigungs- (S_1) und einen Probenstrahl (P) aufgeteilt wird . Der Probenstrahl, der in der Zelle den Sättigungsstrahl kreuzt, wird auf einer Photodiode nachgewiesen. Für die Intermodulationstechnik wird ein zweiter Sättigungsstrahl S_2 benötigt, um die Geschwindigkeit $v_{||} = 0$ auszuzeichnen. Bei der Modulationsfrequenz f_1 wird das Sättigungsspektrum, bei der Summenfrequenz f_1+f_2 das mit der intermodulierten Sättigungsspektroskopie gewonnene Spektrum registriert.

Wie in Figur 2 dargestellt ist, ergibt sich die Laserfrequenz Ω_1, bei der ein Crossoversignal erscheint, als arithmetischer Mittelwert aus zwei entsprechenden atomaren Resonanzfrequenzen.

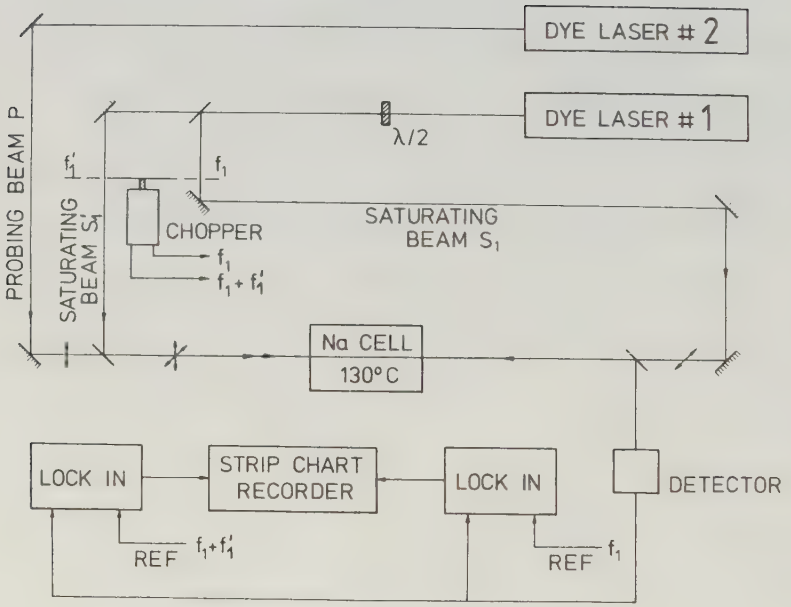
Zur Unterdrückung der Crossoversignale und damit zur Vereinfachung der Spektren und Steigerung des Auflösungsvermögens diente der in Figur 3 skizzierte Versuchsaufbau /16/. Bei dem dargestellten Aufbau wird zusätzlich zu einem sättigungsspektroskopischen Experiment, das im Bild umrandet ist, ein zweiter Sättigungsstrahl S_2, dessen Intensität mit der Frequenz f_2 moduliert ist, verwendet. Beide Sättigungsstrahlen und der Probenstrahl waren linear polarisiert, wobei die Ebene der Polarisation des Probenstrahles senkrecht zu der Polarisationsebene der Sättigungsstrahlen stand. Auf diese Weise konnte der den Sättigungsstrahlen gegenläufige Probenstrahl mit Hilfe eines Polarisationsprismas ausgeblendet und auf eine Photodiode justiert werden. Wegen der in früheren Arbeiten quantitativ diskutierten starken Abhängigkeit der relativen Signalintensitäten vom Magnetfeld /45,78/, war die Kompensation des Feldes durch drei senkrecht zueinander angeordnete Helmholtzspulen notwendig. In einem in Figur 3 nicht dargestellten Referenzexperiment wurde die Laserfrequenz Ω_2 des zweiten Farbstofflasers auf eine beliebige Hyperfeinkomponente der Na-D_1-Linie abgestimmt und stabilisiert und so das Geschwindigkeitsensemble $v_{||} = 0$ mit der Modulationsfrequenz f_2 markiert. Weist man den mit der Summenfrequenz f_1+f_2 modulierten Anteil des Probenstrahles als Funktion der Laserfrequenz Ω_1 nach, so findet man nur Sättigungssignale, die zu Atomen mit verschwindender Geschwindigkeitskomponente $v_{||} = 0$ gehören. Die Crossoversignale, die von Atomen mit $v_{||} \neq 0$ herrühren, werden daher unterdrückt.

In Figur 4 sind neben dem Sättigungsspektrum, das man beim Nachweis der transmittierten Intensität des Probenstrahles P bei der Modulationsfrequenz f_1 erhält, die bei der



Figur 4 Sättigungsspektren der Na-D_1-Linie. Das in 4a gezeigte Spektrum wurde mit der üblichen Sättigungsspektroskopie, die Spektren 4b bis 4c mit der intermodulierten Sättigungsspektroskopie gemessen. Deutlich zu erkennen ist die starke Unterdrückung der Crossoversignale im Vergleich zum Sättigungsspektrum (4a).

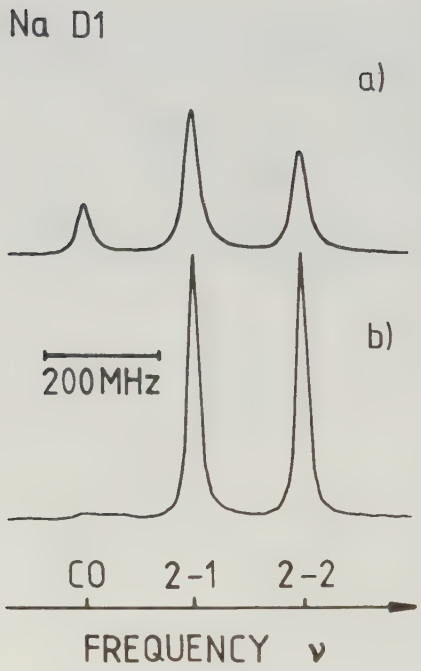
Summenfrequenz f_1+f_2 gemessenen Spektren dargestellt. Die beobachteten Signale sind mit den entsprechenden Drehimpulsquantenzahlen $F \rightarrow F'$ des $3s \rightarrow 3p\ ^2P_{1/2}$ Überganges bezeichnet, die nicht gekennzeichneten Signale sind Crossoversignale. Ein Vergleich des Spektrums in Figur 4a mit den Spektren 4b-4d zeigt, daß die zusätzlich auftretenden Crossoversignale stark unterdrückt oder vollständig eleminiert werden konnten. Die mit der Intermodulationstechnik erhaltenen Spektren (Fig. 4b-4d) unterscheiden sich durch die vom Sättigungsstrahl S_2 bei $v_{||} = 0$ induzierten Übergänge. Für die Messung des in Figur 4b gezeigten Spektrums wurde der zweite Farbstofflaser auf den Hyperfeinübergang $F=1 \rightarrow F'=2$ abgestimmt, die Spektren 4c und 4d erhält man, wenn die Laserfrequenz Ω_2 mit der $F=2 \rightarrow F'=2$ oder der $F=2 \rightarrow F'=1$ Übergangsfrequenz übereinstimmt.



Figur 5 Versuchsaufbau der in diesem Abschnitt beschriebenen Intermodulationstechnik. Der Strahl des ersten Lasers wird in zwei gegenläufige Sättigungsstrahlen S_1 und S_1' aufgeteilt, deren Intensitäten mit den Frequenzen f_1 und f_1' moduliert werden. Die Laserfrequenz Ω_1 wird auf eine der Hyperfeinkomponenten der Na-D_1-Linie stabilisiert. Die Transmission des Probenstrahles P durch die Na-Zelle wird als Funktion der Frequenz Ω_2 des zweiten Lasers registriert.

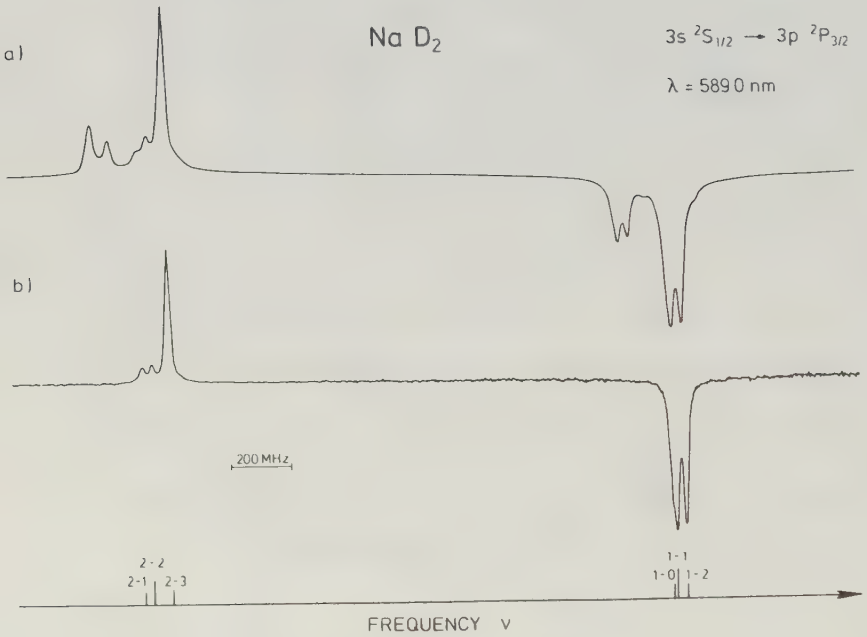
2.1.2 Linienverschmälerung durch die Intermodulation der Besetzungszahl des Grundzustandes

Eine andere Möglichkeit zur Vereinfachung der Spektren und zur Steigerung des Auflösungsvermögens bietet die Untersuchung der Probe mit dem in Figur 5 dargestellten Versuchsaufbau. Einer der beiden Laserstrahlen wird in zwei gegenläufige, mit den Frequenzen f_1 und f_1' intensitätsmodulierte Sättigungsstrahlen S_1 und S_1' aufgeteilt. Die Abstimmung und Stabilisierung der Laserfrequenz Ω_1 der beiden Sättigungsstrahlen S_1 und S_1' auf eine der Hyperfeinlinien der Na-D_1-Linie mit Hilfe eines Referenzexperimentes hat wiederum die Auszeichnung des Geschwindigkeitsensembles $v_{||} = 0$ mit den Modulationsfrequenzen f_1+f_1' zur Folge. Der Nachweis des mit der Summenfrequenz f_1+f_1' modulierten Anteils des Probenstrahles P als Funktion der Frequenz Ω_2 des zweiten Lasers führt daher zum Verschwinden der von Teilchenensemblen der Geschwindigkeit $v_{||} \neq 0$ hervorgerufenen Signale. Figur 6 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum der Na-D_1-Linie, das obere Spektrum (Fig. 6a) wurde bei der Modulationsfrequenz f_1 und das untere (Fig. 6b) bei der Summenfrequenz f_1+f_1' registriert. In beiden Fällen wurde die Frequenz Ω_2 des Probenstrahles variiert, während die Frequenz Ω_1 der beiden Sättigungsstrahlen auf einen der Hyperfeinübergänge der D_1-Linie stabilisiert wurde. Im Gegensatz zur Sättigungsspektroskopie (Fig. 4a) liegen hier die von Teilchen mit $v_{||} \neq 0$ hervorgerufenen Signale nicht zwischen zwei atomaren Resonanzfrequenzen (Fig. 6). Bei dem in Figur 5 dargestellten Experiment wurde nur die Frequenz Ω_2 des Probenstrahles geändert, dagegen werden bei der Sättigungsspektroskopie Probenstrahl und Sättigungsstrahl simultan durchgestimmt. Durch diese simultane Durchstimmung der Frequenz von Probenstrahl und Sättigungsstrahl erhält man im Sättigungsspektrum Lorentz-förmige Signale mit der vollen



Figur 6 Ausschnitt aus dem Spektrum der Na-D_1-Linie. Das in 6a gezeigte Spektrum wurde bei der Modulationsfrequenz f_1, das Spektrum 6b bei der Summenfrequenz f_1+f_1' registriert. Die beobachtete Linienverschmälerung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Ratengleichungsmodells (Anhang I). Neben der Linienverschmälerung kommt es zur Unterdrückung des mit CO bezeichneten Crossoversignales.

Halbwertsbreite 2γ /19/, obwohl bereits jeder der beiden Strahlen in der Besetzung des Grundzustandes Lorentz-förmige 'Löcher' (siehe Fig. 13) derselben Breite erzeugt. Wird dagegen die Frequenz Ω_1 des Sättigungsstrahles fixiert und nur die des Probenstrahles verändert, ergibt sich die Linienbreite als Faltung zweier Lorentzkurven der Breite 2γ zu 4γ, man erhält das in Figur 6a gezeichnete , bei der Modulationsfrequenz f_1 registrierte Spektrum. Da jedoch nicht nur die Linienbreite, sondern auch der Frequenzabstand der Signale um den Faktor zwei zunimmt, ist das Auflösungsvermögen beider Methoden identisch. Ein Vergleich des mit der Intermodulationstechnik gemessenen Spektrums (Fig. 6b) mit dem bei der Modulationsfrequenz f_1 registrierten (Fig. 6a) zeigt neben der Unterdrückung des durch die Atome mit $v_{||} \neq 0$ verursachten Signals eine Linienverschmälerung. Die gemessenen Halbwertsbreiten sind 30 MHz (Fig. 6a) und 23 MHz (Fig. 6b), bei der Intermodulationstechnik ergibt sich damit eine höhere spektrale Auflösung als bei der Sättigungsspektroskopie (Fig. 4a) oder deren Modifikation (Fig. 6a). Diese Steigerung des Auflösungsvermögens wird besonders deutlich bei der Messung der Aufspaltung der Na-D_2-Linie. Um die in Fig. 7 dargestellten Spektren des $3s \rightarrow 3p\ ^2P_{3/2}$ Überganges zu erhalten, wurde der Laser mit der Frequenz Ω_1 wiederum auf eine der Hyperfeinkomponenten der D_1-Linie stabilisiert und die Frequenz des Probenstrahles über die Na-D_2-Linie gestimmt (siehe Fig. 5). Das obere Spektrum in Figur 7 zeigt den mit f_1 und das untere den mit der Summenfrequenz f_1+f_1' modulierten Anteil des Probenstrahles. Neben der Aufspaltung des 3s-Grundzustandes, die etwa 1.8 GHz beträgt, erscheint im Spektrum (Fig. 7a) sowohl die Aufspaltung der D_1-Linie als auch die Aufspaltung der D_2-Linie. Im durch die Intermodulation gewonnenen Spektrum (Fig. 7b) werden die durch den Sättigungsstrahl S_1 bei $v_{||} \neq 0$ hervorgerufenen Signale unterdrückt, dadurch verschwindet die Struktur der D_1-Linie. Das Doppler-freie bei der Modulationsfrequenz



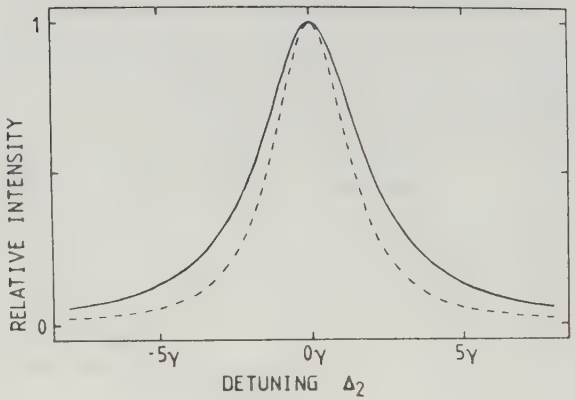
Figur 7 Spektrum der Na-D_2-Linie. Aufgetragen ist die Absorption des Probenstrahles P über der Frequenz Ω_2 des zweiten Lasers. Registriert man den mit der Frequenz f_1 modulierten Anteil des Probenstrahles, so ergibt sich Spektrum 7a, in Fig. 7b ist das bei f_1+f_1' gemessene Spektrum dargestellt.

f_1+f_1' aufgenommene Spektrum (Fig. 7b) zeigt nur die zum Übergang 3s → $3p\ ^2P_{3/2}$ gehörenden Hyperfeinlinien, die mit den entsprechenden Drehimpulsquantenzahlen $F_{ground} \rightarrow F_{final}$ bezeichnet sind. Deutlich erkennbar ist die Reduktion der Linienbreite durch die Intermodulationstechnik.

Wegen der endlichen Lebensdauer der 3p-Niveaus erzeugt jeder der beiden Sättigungsstrahlen S_1 und S_1' ein 'Loch' in der Dopplerverteilung, dessen Form durch eine Lorentzkurve mit der vollen Halbwertsbreite 2γ gegeben ist. Die Relaxationsrate γ ist durch den Kehrwert der Lebensdauer τ des entsprechenden Zustandes gegeben. Für verschwindendes Detuning $\Delta_1 = \Omega_1 - \omega_{ab}$ des ersten Lasers hat die Verteilung derjenigen Atome, die die Information über die Summenfrequenz f_1+f_1' enthalten, eine geringere Linienbreite als 2γ. Die gesamte Linienbreite ergibt sich bei dem bei f_1 registrierten Spektrum als Faltung der durch den Strahl S_1 und den Probenstrahl P erzeugten Lorentzkurven, während die Linienform bei der Intermodulationstechnik durch die Faltung der drei durch die Strahlen S_1, S_1' und P verursachten 'Löchern' in der Dopplerverteilung der Besetzung des Grundzustandes gegeben ist. Bei der Modulationsfrequenz f_1 werden Lorentzlinien der Breite 4γ gemessen

$$\Delta P_2(\Delta_2) \propto \frac{4\gamma^2}{\Delta_2^2 + 4\gamma^2} \quad . \qquad (1)$$

Die Differenz der durch die Zelle transmittierten Leistung des Probenstrahles P, wenn man den Sättigungsstrahl S_1 mit der Frequenz f_1 ein- und ausschaltet, ergibt die mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers detektierte Meßgröße ΔP_2 als Funktion der Verstimmung Δ_2 der Probenstrahlfrequenz. Das im Anhang I ausführlich diskutierte Ratengleichungsmodell liefert für die bei der Intermodulationstechnik gemessenen Signale die Linienform



Figur 8 Dargestellt ist die berechnete Intensität als Funktion der Verstimmung Δ_2 des zweiten Lasers bei verschwindendem Detuning Δ_1 des ersten Lasers. Die durchgezogene Kurve entspricht der in Gleichung 1 angegebenen Lorentzfunktion, die man beim Nachweis bei f_1 erhält. Die gestrichelte Kurve ist das Ergebnis des Ratengleichungsmodells und stellt die in Gleichung 2 angegebene Funktion dar. Diese Linienform wird bei der Intermodulationstechnik, bei der der mit f_1+f_1' modulierte Anteil des Probenstrahles detektiert wird, beobachtet (Fig. 6, Fig. 7).

$$\Delta P_2(\Delta_2) \propto \frac{4\gamma^2\,(\Delta_2^2 + 12\gamma^2)}{3\,(\Delta_2^2 + 4\gamma^2)^2} \quad . \qquad (2)$$

Die in den Gleichungen 1 und 2 angegebenen Linienformen sind in Figur 8 dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist Lorentz-förmig und hat die volle Halbwertsbreite 4γ. Die gestrichelte Linie zeigt die Gleichung 2 entsprechende Kurvenform, die für verschwindendes Detuning $\Delta_1 = 0$ gilt. Die mit Hilfe des Ratengleichungsmodells (Anhang I) berechnete Linienverschmälerung um den Faktor .73 ist in guter Übereinstimmung mit der im Experiment beobachteten Reduktion der Linienbreite von .77(5). Die Ursache dieses Effektes liegt in der geringeren Breite des mit der Summenfrequenz f_1+f_1' ausgezeichneten Teilchenensembles im Vergleich zu den mit f_1 oder f_1' modulierten Atomen. Sinkt für ein Atom der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons aus dem Sättigungsstrahl S_1 auf die Hälfte des Maximalwertes, so gilt dasselbe auch für den zweiten Sättigungsstrahl S_1'. Der Wirkungsquerschnitt für den Prozess der Absorption eines Photons aus dem Strahl S_1 und die anschließende Wechselwirkung mit dem zweiten Strahl S_1' als Produkt der beiden ersten Prozesse muß also kleiner sein, so daß sich eine geringere Linienbreite ergibt.

2.1.3 Zusammenfassung der Experimente am Natrium

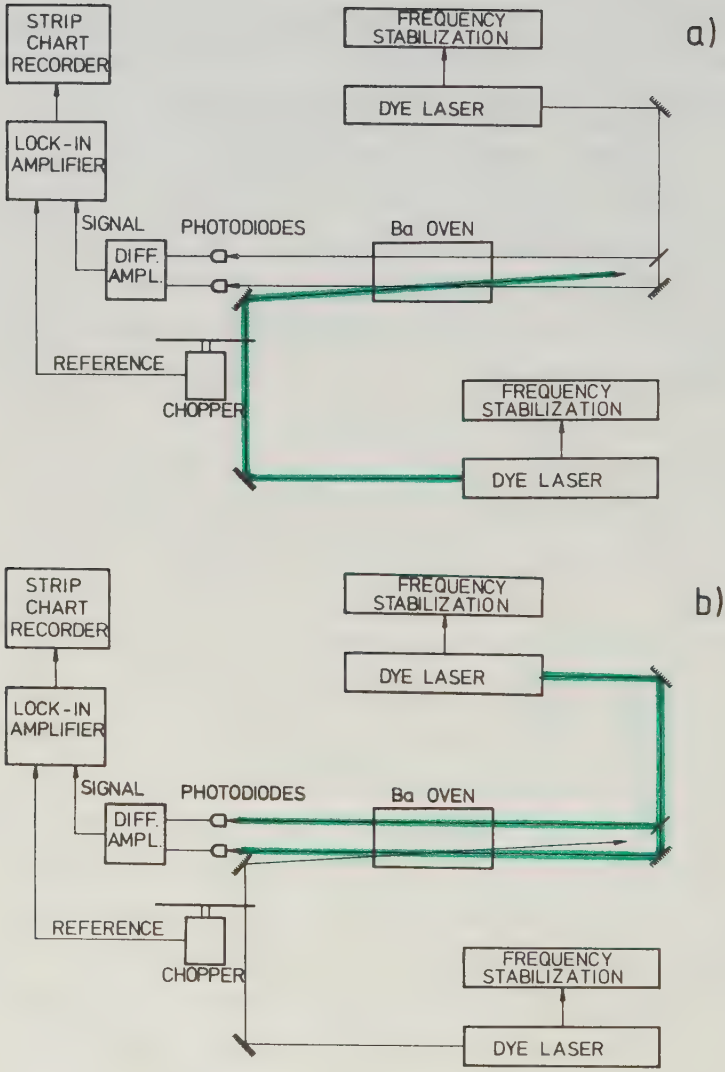
Die hier vorgestellten Intermodulationstechniken führen zu einer Vereinfachung der Spektren. Durch die Auszeichnung derjenigen Atome, die senkrecht durch den Laserstrahl fliegen, erhält man bei der Verwendung von Zellen, in denen sich die zu untersuchende Substanz befindet, Spektren, die den im Atomstrahl gemessenen entsprechen. Die Unterdrückung zusätzlicher Signale und die beobachtete Linienverschmälerung, die sich quantitativ im Rahmen eines Ratengleichungsmodells beschreiben läßt, erhöhen die spektrale Auflösung im Vergleich zur Sättigungsspektroskopie. Die hier vorgestellten Methoden eignen sich besonders zur Spektroskopie an langlebigen radioaktiven Präparaten, die in Zellen wesentlich einfacher handhabbar sind als in Atomstrahlapparaturen. Die Anwendung der in Abschnitt 2.1.2 diskutierten Intermodulationstechnik sollte die Messung der Hyperfeinstrukturaufspaltung des $3p\ ^2P_{3/2}$ Niveaus im Na 22 ermöglichen und so die Bestimmung des Kernquadrupolmomentes erlauben.

2.2 Stufenweise Anregung im Barium

Um die hohe Anregungsenergie von Rydbergzuständen zu erreichen, bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Die kohärente Zwei-Photonen-Spektroskopie wurde erfolgreich eingesetzt zur Messung der Hyperfeinstruktur von Rubidium /1/, Strontium /4,5/ und Calcium /6,7/. Die ersten Untersuchungen der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung eines Zwei-Elektronen-Systems wurden am Ytterbium durchgeführt. Die 6s nd $^3D_1$ Yb-Rydbergzustände wurden über einen durch eine RF-Entladung bevölkerten metastabilen Zustand mit Hilfe von ultravioletter Laserstrahlung angeregt. Für die Untersuchung der Barium-Rydbergzustände ist die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Zwei-Stufen-Anregung aus dem Grundzustand in Kombination mit einer das Ba enthaltenden Resonanzzelle am besten geeignet. Gegenüber der kohärenten Zwei-Photonen-Spektroskopie über ein virtuelles Zwischenniveau ergeben sich bei einer resonanten Anregung höhere Übergangswahrscheinlichkeiten. Vom $^1S_0$ Grundzustand der Zwei-Elektronen-Systeme erlaubt die stufenweise Anregung die Bevölkerung der J = 1 Zustände wie zum Beispiel ms nd $^3D_1$, ein für die kohärente Zwei-Photonen-Spektroskopie verbotener Übergang. Darüber hinaus wurde die stufenweise Anregung benutzt, um vom $^1S_0$ Grundzustand Rydbergzustände ungerader Parität zu erreichen. Die zu diesem Zweck notwendige Kombination eines Quadrupol- und eines Dipolüberganges erfordert hohe Teilchendichten, die sich in einer Zelle wesentlich einfacher als in einer Atomstrahlapparatur erreichen lassen. Die stufenweise Anregung im Ba-Atomstrahl mit einem breitbandigen, auf die Resonanzlinie $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ abgestimmten cw-Farbstofflaser und einem zweiten, im single mode arbeitenden Laser gestattete nur die Messung der Hyperfeinstruktur einiger Zustände der 6s nd $^1D_2$ Serie /26/. Durch die starken Intensitätsfluktuationen des im multi mode arbeitenden Lasers ist das mit

dieser Methode erreichte Signal-Rausch-Verhältnis um zwei Größenordnungen geringer als bei der Zwei-Stufen-Anregung in einer Zelle. Wesentlich bessere Ergebnisse liefert die Kombination einer Atomstrahlapparatur mit zwei schmalbandigen Lasern, von denen der erste wieder auf den $6s^2 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$ Übergang abgestimmt wird. Da bereits die erste Anregung isotopenselektiv ist, wird der experimentelle Aufwand im Vergleich zur Spektroskopie in einer Zelle sehr viel höher. Die Kompensation der geringen Teilchendichte im Atomstrahl durch einen empfindlichen Nachweis erlaubte die Messung der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung der $6s\,ns\ ^{1,3}S$ und $6s\,nd\ ^1D_2$ Serien /27/. Außerdem konnte über die durch eine Entladung bevölkerten $6s\,5d\ ^3D$ Zustände mit Hilfe eines frequenzverdoppelten Lasersystems die Hyperfeinstruktur der $6s\,nf\ ^3F$ Serien von der in Amsterdam arbeitenden Gruppe gemessen werden /27,28/.

Die im folgenden beschriebenen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, ermöglichten neben der Bestimmung der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebungen der $6s\,ns\ ^{1,3}S$ und $6s\,nd\ ^1D_2$ Serien auch die Messung der Struktur der zu den $6s\,nd\ ^3D_{1,2}$ Serien gehörenden Rydbergzustände. Die Anregung des $5d^2\ ^1D_2$ Zwischenzustandes aus dem Grundzustand durch einen Quadrupolübergang wurde benutzt, um Rydbergzustände ungerader Parität zu erreichen. Mit dieser Methode konnten die Aufspaltungen der $6s\,nf\ ^3F_{2,3}$ Serien zu kleinen Hauptquantenzahlen n ergänzt werden. Auch die Struktur der $6s\,np\ ^1P_1$ Serie, die wegen der Möglichkeit des Vergleiches mit einer Viel-Kanal-Quantendefekt-Analyse /29/ von besonderem Interesse ist, wurde bestimmt. Wegen der hohen Übergangswahrscheinlichkeit der $5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\,nf\ ^1F_3$ Anregung gelang die Messung der Hyperfeinstruktur dieser Serie, obwohl die Energielagen der $6s\,nf\ ^1F_3$ für $n \geq 17$ bisher nicht bekannt waren. Die hohe Oszillatorenstärke des zweiten Schrittes erlaubte die Suche der $6s\,nf\ ^1F_3$ Zustände mit einem schmalbandigen Farbstofflaser.

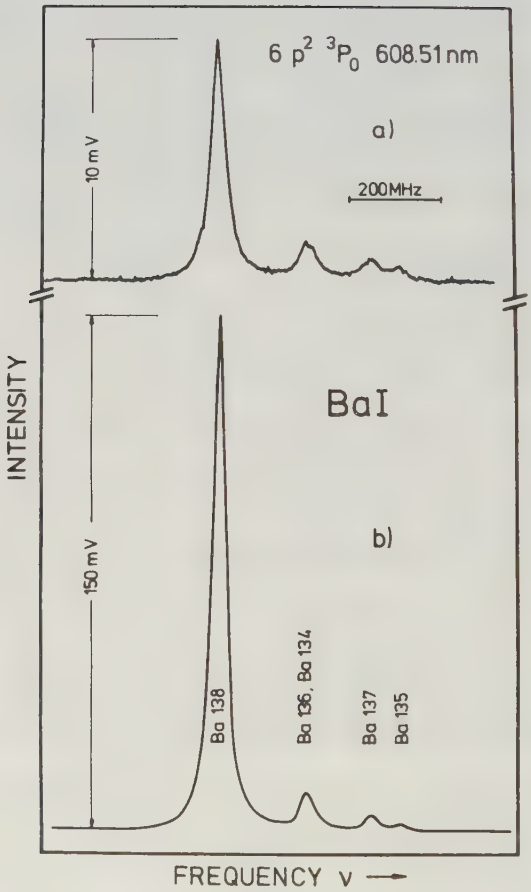


Figur 9 Versuchsaufbauten der optisch-optischen Doppelresonanz (9b) und der Sättigungsspektroskopie eines Drei-Niveau-Systems (9a). Der Strahlengang des auf den $6s^2 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$ Übergang abgestimmten Farbstofflasers (λ_1 = 553.7 nm) ist grün eingezeichnet.

2.2.1 Optischer Nachweis der Anregung von Barium-Rydbergzuständen : Die optisch-optische Doppelresonanz

Die optisch-optische Doppelresonanz /17/, die für die Spektroskopie der Ba-Rydbergzustände im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, ist eine Modifikation der 'Absorption Line Narrowing' Technik /22,23/. Durch das Ausnutzen optischer Pumpeffekte konnte eine wesentliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erreicht werden, so daß die Anregung der Rydbergzustände bis zu großen Hauptquantenzahlen (n = 50) durch eine einfache Messung der durch die Resonanzzelle transmittierten Intensität eines Laserstrahls nachgewiesen werden konnte. In Figur 9 sind die für den optischen Nachweis der Zwei-Stufen-Anregung benutzten Versuchsaufbauten schematisch dargestellt. Beiden Aufbauten gemeinsam ist die Messung der Transmission eines der beiden Laserstrahlen gegenüber einem Referenzstrahl. Der Referenzstrahl dient zur Unterdrückung des durch die Intensitäts-fluktuationen des Lasers hervorgerufenen Rauschens. Einer der beiden Strahlen wird innerhalb der Zelle mit einem weiteren, gegenläufigen Strahl, der entweder den ersten Übergang $6s^2 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ (Fig. 9a) oder den zweiten, in einen Rydbergzustand führenden Übergang (Fig 9b) induziert, zu Deckung gebracht. Die Intensität dieses Laserstrahles wird mit einem mechanischen Zerhacker mit der Frequenz f moduliert. Mit Hilfe eines phasenempfindlichen Gleichrichters wird der mit dieser Frequenz modulierte Anteil der an den Photodioden gemessenen Differenzspannung selektiert und verstärkt. Ein Schreiber dient zur Registrierung der Spektren. In beiden Aufbauten (Fig. 9) wird die Frequenz Ω_1 des auf die Resonanzlinie $6s^2 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ abgestimmten Lasers fixiert, während die Frequenz Ω_2 des zweiten Lasers über die obere Resonanz gestimmt wird.

Um mit zwei schmalbandigen Farbstofflasersystemen gleichzeitig arbeiten

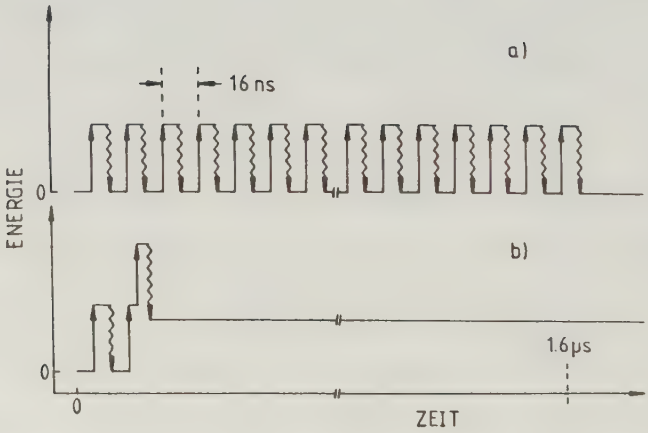


Figur 10 Spektren des $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6p^2\ ^3P_0$ Überganges. In Fig. 10a ist die Absorption des zweiten Lasers (Versuchsaufbau 9a) und in Fig. 10b die Transmission des ersten Lasers (siehe 9b) als Funktion der Frequenz Ω_2 des zweiten Lasers dargestellt. Die Signalamplituden erhöhen sich um den Faktor 15, die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses beträgt 50 bis 100.

zu können, sollte mindestens eines der beiden Systeme einen Ringlaser beinhalten. Ein Ringlaser bietet gegenüber linearen Resonatoren um etwa eine Größenordnung höhere Ausgangsleistungen. Weitere Vorteile sind die hohe Langzeitstabilität der Frequenz und die einfachere Handhabung. In einem Referenzexperiment wurde sichergestellt, daß die Laserfrequenz Ω_1 auf das Signal des am häufigsten vorkommenden Isotopes ^{138}Ba abgestimmt war. Die so bestimmte Frequenzverstimmung von etwa 10 MHz pro Stunde zeigte, daß innerhalb der Meßzeit eines Spektrums, die typisch 5 min beträgt, diese Verstimmung vernachlässigt werden kann. Das Referenzexperiment zur Überprüfung der Frequenz des auf die Resonanzlinie $6s^2 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$ abgestimmten Ringlasers wurde damit überflüssig.

Das Barium wurde in einem aus Edelstahl hergestellten Ofen auf ungefähr 500 ^{o}C erhitzt, 20 mTorr Argon als Puffergas verhinderten das Bedampfen der Zellenfenster. Ein konfokales Fabry-Pérot-Etalon mit einem freien Spektralbereich von 74.5 MHz wurde als Frequenzeichung für den zweiten Laser, dessen Frequenz über die $6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,n\ell$ Linien gestimmt wurde, verwendet. Die absolute Frequenz der beiden Laser wurde mit einem Wellenlängenmeßgerät (Burleigh Instruments) mit einer Genauigkeit von ±.01 cm^{-1} bestimmt.

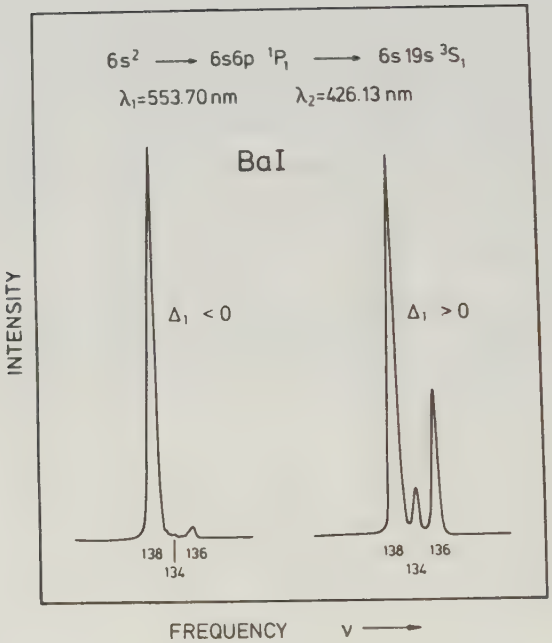
Der Unterschied der beiden in Figur 9 dargestellten Aufbauten wird am Beispiel der Anregung des $6p^2\ ^3P_0$ Zustandes deutlich. Mißt man die Transmission des auf den $6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6p^2\ ^3P_0$ Übergang abgestimmten Lasers (Fig. 9a), so ergibt sich das in Figur 10a gezeigte Spektrum, während die Detektion des grünen, auf den ersten Übergang abgestimmten Lasers (Fig. 9b) das Spektrum in Figur 10b liefert. In beiden Spektren sind die Signale der geraden Ba-Isotope mit den Massenzahlen A = 134,136 und 138 sowie die der ungeraden Isotope ^{135}Ba und ^{137}Ba zu erkennen. Die Signale im unteren Spektrum (Fig 10b) sind um den Faktor 15 größer als im oberen



Figur 11 Schematische Darstellung des Pumpzyklus im $6s^2 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$ Übergang (11a). Das Anschalten des zweiten Lasers führt zur Anregung des Atoms vom $6s\,6p\ ^1P_1$ Zustand in das $6p^2\ ^3P_0$ Niveau. Da dieser Zustand nicht mehr in den $6s\,6p\ ^1P_1$ Zustand zerfällt, wird der Pumpzyklus im unteren Übergang unterbrochen (11b), so daß etwa 100 Photonen der Frequenz Ω_1 transmittiert werden.

(Fig. 10a), außerdem läßt sich eine Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses um einen Faktor von 50 - 100 beobachten, wenn als Meßgröße die transmittierte Intensität des auf den ersten Übergang $6s^2 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$ bei $\lambda_1 = 553.701$ nm abgestimmten Lasers verwendet wird. Ein qualitatives Verständnis dieses Effektes erreicht man mit der in Figur 11 angegebenen Skizze. Die Bariumatome fliegen im $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand in die Laserstrahlen. Durch den auf die Resonanzlinie abgestimmten Laser werden die Atome in den $6s\,6p\ ^1P_1$ Zwischenzustand angeregt. Die mittlere Lebensdauer in diesem Zustand beträgt 8 ns, so daß die Atome nach dieser Zeit unter Aussendung von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand übergehen und durch die Absorption eines weiteren Photons erneut angeregt werden können. Durch den Vergleich der Zeit für einen solchen Pumpzyklus (16 ns) mit der Flugzeit eines Atoms durch den Laserstrahl, die etwa 1.6 µs beträgt, folgt, daß ein Atom ungefähr 100 Photonen aus dem ersten Laserstrahl absorbiert. Wird während der ersten Pumpzyklen das Atom durch die Absorption eines Photons aus dem zweiten Laserstrahl in den $6p^2\ ^3P_0$ Endzustand befördert, so ist dieses Atom für den Pumpprozess verloren. Diese Absorption eines Photons aus dem zweiten Strahl hat zur Folge, das 99 Photonen aus dem ersten Laserstrahl nicht mehr absorbiert werden können und somit die Anzahl der transmittierten Photonen um diesen Betrag anwächst. Die Voraussetzung, daß der Endzustand während der Flugzeit des Atoms durch den Strahl nicht mehr in den $6s\,6p\ ^1P_1$ Zwischenzustand oder den $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand zerfällt, ist sowohl für das $6p^2\ ^3P_0$ Niveau als auch für Rydbergzustände erfüllt. Der $6p^2\ ^3P_0$ Zustand zerfällt in das $6s\,6p\ ^3P_1$ Niveau, das wegen des Interkombinationsverbotes zum größten Teil in die metastabilen $6s\,5d\ ^3D$ Zustände zerfällt /30/. Die Lebensdauer eines Rydbergzustandes kann bis zu einigen Millisekunden betragen und ist damit deutlich größer als die Flugzeit von 1.6 µs.

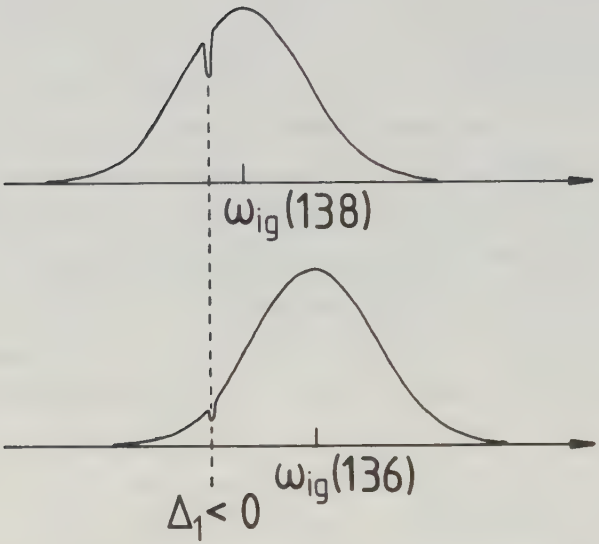
Durch den zweiten Laser, der die Atome



Figur 12 Ausschnitt aus dem mit Hilfe der optisch-optischen Doppelresonanz gemessenen Spektrum des 6s 19s $^3S_1$ Zustandes. Die relativen Intensitäten der Signale ändern sich drastisch mit der Verstimmung $\Delta_1 = \Omega_1 - \omega_{ig}$ des ersten Lasers. Die Angaben für Δ_1 beziehen sich auf alle drei Isotope ^{134,136,138}Ba, da der Betrag der Verstimmung Δ_1 größer ist als die entsprechenden Isotopieverschiebungen im 6s^2 $^1S_0$ → 6s 6p $^1P_1$ Übergang.

aus dem 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand entfernt und den Pumpzyklus unterbricht, wird ein neuer Relaxationskanal geschaffen. Die Schaffung eines neuen Relaxationskanals durch ein zweites elektromagnetisches Feld ist charakteristisch für Doppelresonanztechniken, wie zum Beispiel ENDOR. Daher ist es sinnvoll, beim Nachweis der Transmission des ersten Laserstrahles von optisch-optischer Doppelresonanz zu sprechen. Dagegen entspricht die Messung der Absorption des zweiten Laserstrahles einem sättigungsspektroskopischen Experiment in einem Drei-Niveau-System /19/.

In Figur 12 ist ein Ausschnitt aus dem mit Hilfe der optisch-optischen Doppelresonanz gemessenen Spektrum des 6s 19s $^3S_1$ Rydbergzustandes dargestellt. Aufgetragen ist die transmittierte Intensität des auf die Resonanzlinie abgestimmten Lasers als Funktion der Frequenz Ω_2 des zweiten Lasers, der bei λ_2 = 426.13 nm den 6s 6p $^1P_1$ 6s 19s $^3S_1$ Übergang induzierte. Um die für den zweiten Schritt erforderlichen Wellenlängen von 417 nm $\leq \lambda_2 \leq$ 470 nm zu erreichen, wurde dieser Farbstofflaser mit Stilben 1 oder Stilben 3 betrieben, die Wellenlänge λ_1 = 553.701 nm für den ersten Schritt liegt im Bereich des Farbstoffes Rhodamin 110. Ein Vergleich (Fig. 12) der zu den Massenzahlen A = 134, 136 und 138 gehörenden Signale in den beiden Spektren zeigt die starke Abhängigkeit der relativen Intensitäten von der Verstimmung $\Delta_1(A) = \Omega_1 - \omega_{ig}(A)$ der Laserfrequenz Ω_1 gegenüber der atomaren Resonanzfrequenz $\omega_{ig}(A)$ eines ruhenden Atoms mit der Massenzahl A. Die relativen Intensitäten der Signale von ^{136}Ba und ^{138}Ba variieren von 1:2.5 für positives bis zu 1:40 für negatives Detuning Δ_1. Im natürlichen Gemisch, das in allen hier beschriebenen Experimenten verwendet wurde, ist dagegen das Verhältnis



Figur 13 Normierte Teilchendichte $n_g(\omega)$ des Grundzustandes als Funktion der Frequenz ω. Die in die Dopplerkurven eingebrannten 'Löcher' werden durch den ersten Laser erzeugt. Wegen der Isotopieverschiebung im $6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ {}^1P_1$ Übergang sind die Übergangsfrequenzen ω_{ig} eines ruhenden Atoms für ^{136}Ba und ^{138}Ba verschieden. Ist das Detuning $\Delta_1 = \Omega_1 - \omega_{ig}$ negativ, wie im Bild dargestellt, so ist die relative Anzahl der Teilchen, mit denen der erste Laser wechselwirken kann, für ^{136}Ba geringer als für das Isotop ^{138}Ba. Im Vergleich zum Isotopenverhältnis im natürlichen Gemisch werden weniger Atome des Isotopes ^{136}Ba in den Zwischenzustand angeregt, so daß auch vom zweiten Laser weniger Atome in den Endzustand befördert werden können. Die gleiche Argumentation gilt für positives Detuning, wobei dann die Signale der Isotope ^{134}Ba, ^{135}Ba, ^{136}Ba und ^{137}Ba überhöht werden (siehe Fig. 12).

der Isotope ^{136}Ba : ^{138}Ba etwa 1:10. Die Ursache der Veränderung der relativen Intensitäten liegt in der Wechselwirkung beider Laser mit verschiedenen Geschwindigkeitsklassen für verschiedene Isotope. Die effektive Teilchendichte im Grundzustand $|g\rangle$ in Abwesenheit der Laserstrahlen ist gegeben durch

$$n_g^o(v) = N_g\, f(v)\, \Delta v \qquad (3)$$

wobei f(v) die normalisierte Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und N_g die gesamte Teilchendichte bedeuten. Die Breite des Geschwindigkeitsintervalls Δv, mit dem die Laserstrahlen wechselwirken, folgt aus der Lebensdauer τ des 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustandes. In Figur 13 sind die durch die Geschwindigkeitsverteilung f(v) hervorgerufenen Dopplerkurven $f(\omega)$ der Isotope ^{138}Ba und ^{136}Ba als Funktion der Frequenz skizziert, diese Darstellung ist äquivalent zu der Auftragung der Funktion f(v) über der Geschwindigkeit v. Die Übergangsfrequenz $\omega_{ig}(138)$ ist um 130 MHz geringer als die des Isotopes ^{136}Ba, so daß die beiden Dopplerkurven um diesen Betrag verschoben sind. Ist die Laserfrequenz Ω_1 größer als die Resonanzfrequenzen $\omega_{ig}(138)$ und $\omega_{ig}(136)$, dann ist der Wert der Verteilungsfunktion $f(\omega)$ oder f(v) für ^{136}Ba größer als für ^{138}Ba, das Signal des Isotopes ^{136}Ba im Vergleich zum Vorkommen im natürlichen Gemisch erscheint im Spektrum (Fig. 12) mit höherer Intensität. Bei negativem Detuning Δ_1 nimmt die Signalamplitude ab, da die Verteilungsfunktion f(v) für ^{136}Ba kleiner ist als für das Isotop ^{138}Ba. Die Verschiebung der relativen Intensitäten zugunsten weniger häufig vorkommender Isotope läßt sich im Experiment vorteilhaft ausnutzen, um die Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung dieser Isotope zu messen.

Das am Beispiel des $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6p^2\ ^3P_0$ Überganges beobachtete Anwachsen der Signalamplituden und die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses beim Vergleich der optisch-

optischen Doppelresonanz mit dem sättigungsspektroskopischen Aufbau läßt sich quantitativ im Rahmen eines Ratengleichungsmodells bestimmen. Das im Anhang II ausführlich beschriebene und in Referenz /17/ bereits veröffentlichte Modell liefert für die Änderung der Absorption des zweiten Laserstrahls

$$I_2 = I_2(x) - I_2(0)$$
$$= a \hbar \omega_2 \sigma_2(res) I_2 \{I_1(0) - I_1(x, I_2 \neq 0)\} / \hbar \omega_1 \quad . \tag{4}$$

Die Länge der Resonanzzelle ist durch x gegeben, $\hbar \omega_2 \sigma_2(res)$ ist der Wirkungsquerschnitt der Absorption für den Übergang $|i> \rightarrow |f>$ an der Resonanz. $\sigma_2(res)$ kann wie folgt ausgedrückt werden

$$\sigma_2(res) = \frac{8\pi}{\hbar^2 c} |\mu_{fi}|^2 / (\gamma_f + \gamma_i + 2\gamma'_g) \tag{5}$$

Die Intensität I_1 des ersten Laserstrahles hängt nicht nur von der Zellenlänge x ab, sondern auch davon, ob der zweite Laser ein- ($I_2 \neq 0$) oder ausgeschaltet ($I_2 = 0$) ist. Der Faktor a ist eine Funktion der Relaxationsraten und der Intensität I_2 des zweiten Lasers

$$a^{-1} = (\gamma'_i + A_{ig}) \left[1 + \frac{I_2 \sigma_2(res)}{\gamma'_f} \left(1 + \frac{\gamma'_f}{\gamma'_i + A_{ig}} \right) \right] \tag{6}$$

wobei die Verlustraten der Zustände $|g>$, $|i>$ und $|f>$ durch

$$\gamma'_g = \gamma_{transit}$$
$$\gamma'_i = \gamma_{transit} + \gamma_i - A_{ig} \tag{7}$$
$$\gamma'_f = \gamma_{transit} + \gamma_f$$

gegeben sind. Für die Änderung der Transmission des ersten Laserstrahles läßt sich nur die Integration der Umkehrfunktion analytisch durchführen. Für die implizite Lösung folgt

$$b(I_2)\left[\frac{I_1(x)}{I_1(0)} - 1\right]\frac{I_1(0)}{I_1^{Sat}(I_2=0)} + \ln\left[\frac{I_1(x)}{I_1(0)}\right] = -\alpha_1^o(res)\,x \qquad (8)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient $\alpha_1^o(res)$ ist gegeben durch

$$\alpha_1^o(res) = \hbar\,\omega_1\,\sigma_1(res)\,n_g^o(\nu_{res}) \quad , \qquad (9)$$

der Parameter b hängt von den Relaxationsraten des Systems und von den Laserintensitäten ab

$$b(I_2) = \frac{1 + \frac{I_2\,\sigma_2(res)}{\gamma_f'}\left[1 + \frac{\gamma_f'}{\gamma_g' + \gamma_i'}\right]}{1 + \frac{I_2\,\sigma_2(res)}{\gamma_f'}\left[1 + \frac{\gamma_f'}{A_{ig} + \gamma_i'}\right]} \qquad (10)$$

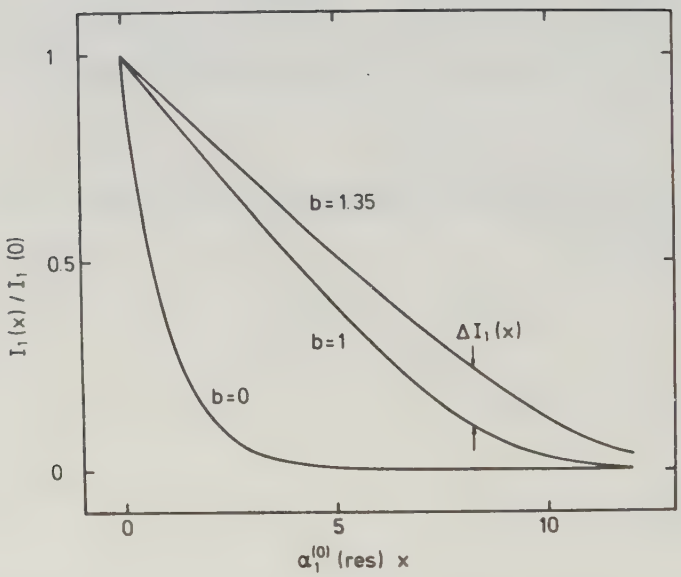
Die durch die Beziehung

$$n_g - n_i = \frac{n_g^o}{1 + I_1(x)/I_1^{Sat}} \qquad (11)$$

definierte Sättigungsintensität $I_1^{Sat} = I_1^{Sat}(I_2)$ für den ersten Übergang hängt von der Intensität I_2 des zweiten Lasers ab und kann durch die Sättigungsintensität an der Stelle $I_2 = 0$ ausgedrückt werden

$$I_1^{Sat}(I_2) = I_1^{Sat}(I_2=0) \;/\; b(I_2) \qquad (12)$$

Für verschwindende Intensität I_2 wird der Parameter b = 1, ist die Intensität des zweiten Lasers $I_2 > 0$, so wird $b > 1$. Aus Gleichung 12 folgt, daß das Einschalten des zweiten Lasers zu einer Reduktion des Sättigungsparameters für den ersten Übergang führt. In Figur 14 ist die transmittierte Intensität $I_1(x)$, normalisiert auf die einfallende Intensität $I_1(0)$, über der optischen Weglänge $\alpha_1^o(res)\,x$ (Gleichung 8) aufgetragen.



Figur 14 Dargestellt ist die durch die Zelle transmittierte Intensität des ersten Lasers als Funktion der optischen Länge der Zelle. Der Quotient $I_1(x)/I_1(0)$ wurde nach Gleichung 8 berechnet mit $I_1(0)/I_1^{Sat}(I_2=0) = 6.67$. Durch das Einschalten des zweiten Lasers wird der Wert des Parameters b von b = 1 auf b = 1.35 erhöht, die transmittierte Intensität steigt um $\Delta I_1(x)$ an.

Für $I_1(0)$ wurde der Wert 120 µW mm^{-2} eingesetzt. Dieser Wert entspricht der im Experiment verwendeten Leistungsdichte, um den $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ Übergang zu induzieren. Der Sättigungsparameter $I_1^{Sat}(I_2=0)$ = 18 µW mm^{-2} folgt aus dem Wirkungsquerschnitt $\hbar\ \omega_1\ \sigma_1(res)$ = 1.46 10^{-9} cm^2 /29/. Der Vergleich der Kurve für $b(I_2=0)$ = 1 mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (b = 0) zeigt das starke Ausbleichen des Mediums durch den ersten Laserstrahl. Die hohe Oszillatorenstärke der $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ Resonanzlinie führt für genügend große optische Weglängen $\alpha_1^o(res)\ x$ zu einer vollständigen Absorption des Laserlichtes, die Zelle ist optisch dicht. Durch das Einschalten des zweiten Lasers wird das Ausbleichen des Mediums weiter verstärkt, der Parameter b wächst auf 1.35 an. Dieser Wert ergibt sich aus der Lebensdauer des $6p^2\ ^3P_0$ Zustandes von τ = 5.8 ns, der Leistungsdichte $I_2 \simeq$ 1200 µW mm^{-2} und dem zu $\hbar\ \omega_2\ \sigma_2(res) \simeq 6\ 10^{-12}$ cm^2 ($\sigma_2(res) \simeq 1.8\ 10^7$ cm^2 J) abgeschätzten Wirkungsquerschnitt. Aus Figur 14 geht hervor, daß das Signal

$$\Delta I_1(\alpha_1^o(res)\ x) = I_1(\alpha_1^o(res)\ x,\ I_2=0) - I_1(\alpha_1^o(res)\ x,\ I_2=0) \qquad (13)$$

an der Stelle $\alpha_1^o(res)\ x \simeq 7$ ein Maximum zeigt. Die Bedingungen bei der Messung des in Figur 10 dargestellten Spektrums wurden so gewählt, daß durch die Zelle transmittierte Intensität I_1 dem Wert $\alpha_1^o(res)\ x \simeq 7$ entsprach. Mit den Gleichungen 4, 8 und 13 sowie den oben angegebenen Relaxationsraten und Übergangsraten folgt für den Verstärkungsfaktor $\Delta I_1/\Delta I_2$ = 15, in Übereinstimmung mit dem Experiment (Fig. 10). Die berechnete Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses liegt zwischen 200 und 600, wenn als einzige Rauschquellen die Intensitätsfluktuationen der beiden Laser angenommen werden. Während der Verstärkungsfaktor $\Delta I_1/\Delta I_2$ nur schwach mit dem Wirkungqquerschnitt $\hbar\ \omega_2\ \sigma_2(res)$ variiert, ist der Quotient der Signal-Rausch-Verhältnisse

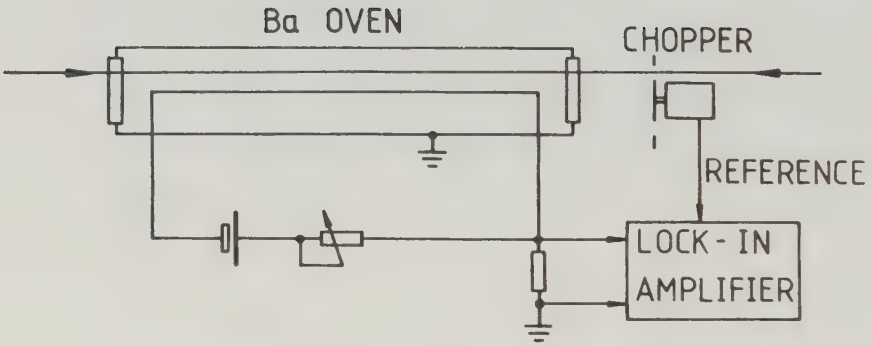
$\{\Delta I_1/I_1(\alpha_1^o(res)\ x)\}\ /\ \{\Delta I_2/I_2\}$

empfindlich von dem nur näherungsweise bekannten Wirkungsquerschnitt $\hbar\ \omega_2\ \sigma_2(res)$ abhängig. Eine weitere Unsicherheit stellen die Rauschquellen dar, von denen bei der Berechnung nur das Laserrauschen, das proportional zur Laserintensität angesetzt wurde, berücksichtigt werden konnte. Unter diesen Vorauszetzungen ist die zwischen Experiment (50 - 100) und den Berechnungen mit Hilfe des Ratengleichungsmodells (200 - 600) erreichte Übereinstimmung zufriedenstellend.

Das optimale Signal-Rausch-Verhältnis erreicht man nicht an der Stelle, an der die Signalamplitude ΔI_1 maximal ist, sondern für größere Werte von $\alpha_1^o(res)\ x$, denn dann kann das Signal auf einem geringeren Untergrund nachgewiesen werden. Die besten Ergebnisse wurden mit der optisch-optischen Doppelresonanz erzielt, wenn etwa 5% der einfallenden Intensität I_1 durch die Zelle transmittiert wurden. Die transmittierte Intensität wurde durch die Veränderung der optischen Weglänge kontrolliert. Die Anzahl der mit den Laserstrahlen wechselwirkenden Atome und damit die optische Weglänge hängt von der Teilchendichte, die über die Temperatur verändert werden kann, und der Verstimmung Δ_1 des ersten Lasers ab.

Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit ist die hier vorgestellte optisch-optische Doppelresonanz für die Untersuchung der Struktur von Rydbergzuständen geeignet. Die Hyperfeinstrukturaufspaltungen und Isotopieverschiebungen der Serien mit gerader Parität, die über den 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand erreicht werden können, wurden bestimmt. Die Serie mit der höchsten Übergangswahrscheinlichkeit für den zweiten Schritt ist die 6s nd $^1D_2$ Serie, die von n = 10 bis n = 50 untersucht wurde /10,15/. Die Struktur der 6s nd $^3D_2$ Serie wurde für Hauptquantenzahlen $11 \leq n \leq 27$ gemessen /47/, die Aufspaltungen der 6s nd $^3D_1$ Zustände konnten wegen der geringen Oszillatorenstärken nur in der Nähe

doppelt angeregter Konfigurationen mit J = 1 bestimmt werden. Die 6s ns Serien wurden von n = 11 - 23 ($^1S_0$) und n = 14 - 23 ($^3S_1$) untersucht /11,12,37/.



Figur 15 Skizze der thermionischen Diode, die zum Nachweis der Anregung der Rydbergzustände verwendet wurde.

2.2.2 Nachweis der Anregung der Barium-Rydbergzustände mit der thermionischen Diode

Die thermionische Diode ist ein empfindlicher Detektor, der es erlaubt, atomare oder molekulare Übergänge, die eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen, nachzuweisen. Der Einsatz der thermionischen Diode bei der nichtresonanten Doppler-freien Zwei-Photonen-Spektroskopie gestattete die Messung von Feinstrukturaufspaltungen im Rubidium /31/ und von Hyperfeinstrukturaufspaltungen im Rubidium /1/, Kalium /2/, Strontium /4,5/ und Calcium /6,7/. In dieser Arbeit wurde die Zwei-Stufen-Anregung der Barium-Rydbergzustände mit einer thermionischen Diode nachgewiesen. In Figur 15 ist die verwendete Apparatur skizziert. Der das Barium enthaltende Ofen besteht aus einem Edelstahlrohr, das gleichzeitig als Anode dient. Der in dem Rohr gespannte Draht hat einen Durchmesser von 0.3 mm, der Heizstrom wurde zwischen 0.6 A und 1 A variiert. Um den geheizten Draht bildet sich eine aus Elektronen bestehende Ladungswolke. Das durch die Elektronenwolke erzeugte Potential führt zu einer Abnahme des von der Kathode zur Anode fließenden Stromes. Das von den beiden Laserstrahlen,die in dem Ofen überlappen, in einen Rydbergzustand angeregte Ba-Atom wird durch Stösse oder die Absorption eines weiteren Photons aus einem der beiden Laserstrahlen ionisiert. Die Anwesenheit positiv geladener Ionen in der Raumladungswolke erniedrigt die von der Elektronenwolke erzeugte Potentialbarriere, so daß eine größere Anzahl von Elektronen zur Anode fließen kann. Die Verstärkung der Diode, die die Anzahl der Elektronen, die durch die Anwesenheit eines positiv geladenen Ions fließen können, angibt, liegt zwischen 10^4 und 10^6. Dieser Verstärkungsfaktor ist proportional zu der Zeit, die das Ion benötigt, um zur Kathode zu gelangen und neutralisiert zu werden. Der Strom verursacht

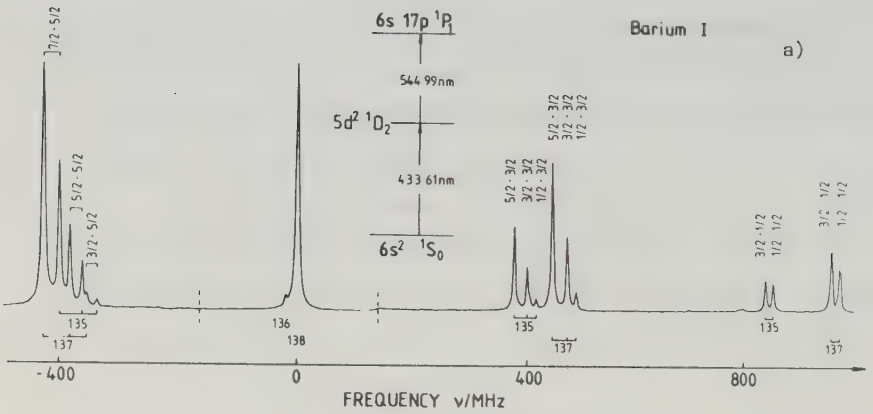
an einem Widerstand, dessen Wert zwischen 20 kΩ und 500 kΩ liegt, einen Spannungsabfall, der mit einem Lock-in-Verstärker nachgewiesen wird. Der Laserstrahl der Frequenz Ω_2, der die Atome vom 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand in einen Rydbergzustand anregt, wird mit einem Zerhacker intensitätsmoduliert. Die Zeit, die die Ionen benötigen, um zur Kathode zu gelangen, beträgt einige Millisekunden, so daß die größten Signalamplituden bei Modulationsfrequenzen von 10 Hz bis 100 Hz beobachtet werden. Arbeitet man bei Frequenzen bis zu 2 kHz, so nimmt die Amplitude des Signales um etwa eine Größenordnung ab. Da auch das durch die Laser und die Diode verursachte Rauschen um den gleichen Betrag abnimmt, bleibt das Signal-Rausch-Verhältnis konstant.

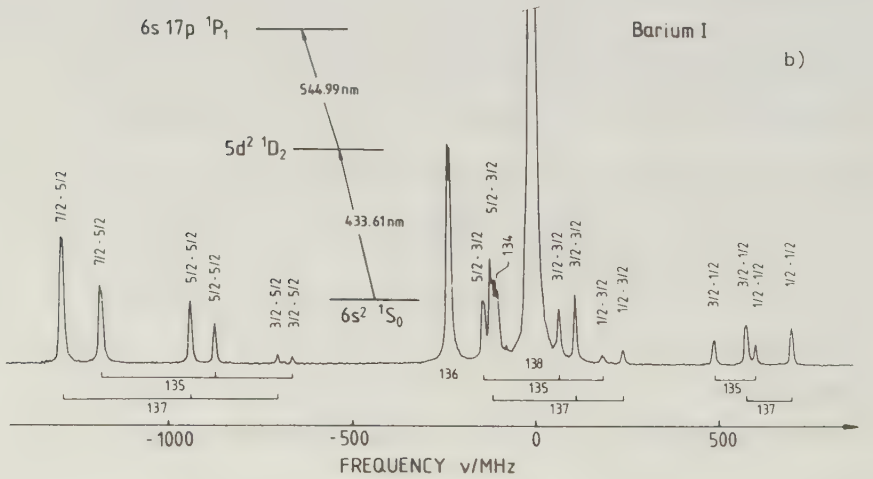
Der Einsatz der in Figur 15 skizzierten thermionischen Diode, deren Funktion am Beispiel der 6s ns $^3S_1$ Zustände (n = 30, 31, 32) überprüft wurde, war die Vorauszetzung für die Untersuchung der Rydbergserien ungerader Parität. Die geringe Übergangswahrscheinlichkeit zu den Zuständen ungerader Parität, die durch eine einen Quadrupolübergang beinhaltende Zwei-Stufen-Anregung vom $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand aus bevölkert wurden, kann durch die hohe Verstärkung der Diode kompensiert werden.

2.2.3 Stufenweise Anregung von Barium-Rydbergzuständen ungerader Parität

Die Empfindlichkeit der thermionischen Diode und die hohen Leistungen der beiden Ringlasersysteme gestattete die Anregung von Barium Rydbergzuständen ungerader Parität vom $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand aus. Der erste Schritt führte in den $5d^2\ ^1D_2$ Zwischenzustand. Dieser Qudrupolübergang wurde mit einer Laserleistung von ungefähr 20 mW mm^{-2} bei der Wellenlänge λ_1 = 433.612 nm induziert. Die Barium-Zelle wurde auf 650 ^oC geheizt. Um den ersten Übergang nachweisen zu können, wurde ein zweiter, in Figur 15 nicht eingezeichneter mechanischer Zerhacker ($f_1 \simeq 1.6$ kHz) in den Strahlengang eingefügt. Mit Hilfe eines Lock-in-Detektors konnte so der Dopplerverbreiterte $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2$ Quadrupolübergang detektiert werden. Wegen des großen Energieabstandes des $5d^2\ ^1D_2$ Zustandes von der Ionisationsgrenze, die 19,000 cm^{-1} höher liegt, erfolgt die Ionisation aus diesem Zustand bevorzugt durch die Absorption eines zweiten Photons. Dieser Prozess wird begünstigt durch die Tatsache, daß die Absorption eines zweiten Photons der Wellenlänge λ_1 = 433.612 nm aus dem ersten Laserstrahl das Atom in einen dicht unter der zweiten Ionisierungsenergie {$I_d(^2D_{5/2})$ = 47,709.86 cm^{-1}, $I_d(^2D_{3/2})$ = 46,908.89 cm^{-1}} liegenden 5d nℓ Zustand anregt. Dieser Zustand autoionisiert und geht damit in ein freies Elektron und ein Barium-Ion im 6s-Grundzustand über, das mit der thermionischen Diode nachgewiesen werden kann.

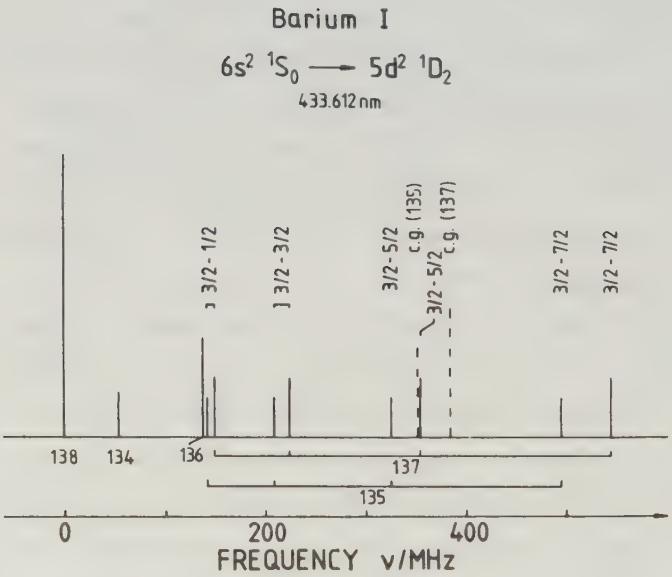
Die Wellenlänge des zweiten Lasers, der die Atome in die zu den 6s np $^1P_1$ oder 6s nf $^{1,3}F$ Rydbergserien gehörenden Zustände anregte, wurde zwischen λ_2 = 527 nm und λ_2 = 620 nm variiert. Um diesen Wellenlängenbereich abzudecken, wurde der Farbstofflaser mit den Farbstoffen Coumarin 540 (520 nm bis 540 nm), Rhodamin 560 (538 nm bis 575 nm) oder Rhodamin 590 (570 nm bis 620 nm) betrieben. Typische Ausgangsleistungen von 120 mW für Coumarin und 500 mW





Figur 16 Typische Spektren der 6s np $^1P_1$ Serie für n = 17. Das in Fig. 16a dargestellte Spektrum wurde mit gegenläufigen Laserstrahlen aufgenommen. Das Anregungsschema ist im Bild skizziert.

für die Rhodamine wurden erreicht. Die Intensität des zweiten Lasers wurde mit einem bei etwa 120 Hz arbeitenden mechanischen Zerhacker moduliert (Fig. 15), so daß mit Hilfe eines zweiten Lock-in-Detektors bei dieser Modulationsfrequenz die Doppler-freien Signale nachgewiesen werden können. Als Meßgröße wurde der durch die thermionische Diode fließende Strom als Funktion der Frequenz Ω_2 des zweiten Lasers registriert, während der erste Laser im Maximum der Dopplerkurve des $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2$ Überganges stabilisiert wurde. In Figur 16 sind typische Spektren gezeigt, die bei der Anregung der Zustände der 6s np $^1P_1$ Serie registriert werden. Die mit Hilfe der Zwei-Stufen-Anregung gemessenen Spektren des 6s 17p $^1P_1$ Zustandes (Fig. 16) beinhalten die Hyperfeinaufspaltungen aller drei am Übergang beteiligten Niveaus und die Isotopieverschiebungen beider Übergänge. Um die vollständige Information zu erhalten, muß die Anregung sowohl mit gegenläufigen Laserstrahlen (Fig. 16a) als auch mit Laserstrahlen, die sich in dieselbe Richtung ausbreiten (Fig. 16b), vorgenommen werden. Bei der Verwendung von gegenläufigen Strahlen wird der Dopplereffekt teilweise kompensiert, die Hyperfeinstrukturaufspaltung des $5d^2\ ^1D_2$ Zwischenzustandes erscheint im Spektrum (Fig. 16a) um den Faktor $\omega_2 - \omega_1 / \omega_1$ reduziert. Breiten sich die Laserstrahlen in dieselbe Richtung aus (Fig. 16b), so addieren sich die Dopplerverschiebungen in beiden Übergängen, die Aufspaltung des Zwischenzustandes erscheint im Spektrum um den Faktor $\omega_2 + \omega_1 / \omega_1$ vergrößert. Die Hyperfeinstrukturlinien der ungeraden Isotope ^{137,135}Ba sind mit den Gesamtdrehimpulsen F des Zwischenzustandes und des Endzustandes bezeichnet, auf die Angabe der Drehimpulsquantenzahl $F_g = 3/2$ des Grundzustandes in den Spektren wurde verzichtet. Die für die Hyperfeinaufspaltungen oben angegebenen Überlegungen gelten auch für die Isotopieverschiebungen in den beiden Übergängen. In dem in Figur 16a gezeigten Spektrum kompensieren sich die Isotopieverschiebungen der geraden Isotope nahezu, während in Figur 16b die geraden Isotope wegen



Figur 17 Schematische Darstellung der Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturaufspaltungen des $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2$ Überganges, die entsprechenden Abstände sind in den Tabellen 1 und 2 gelistet. Die Schwerpunkte der beiden ungeraden Isotope sind gestrichelt dargestellt und mit c.g. gekennzeichnet.

der sich addierenden Verschiebungen in den beiden Übergängen deutlich getrennt sind. Die Auswertung der Spektren der 6s np $^1P_1$ Serie, die mit sich gegeneinander und miteinander ausbreitenden Laserstrahlen gemessen wurden, erlaubt die Bestimmung der Struktur des $5d^2\ ^1D_2$ Zustandes. In Figur 17 sind die aus der Analyse dieser Serie von n = 10 bis n = 20 gewonnenen Frequenzabstände des $6s^2 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2$ Quadrupolüberganges skizziert, die entspechenden Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Konsistenz dieser Daten wurde mit Hilfe eines King-Diagramms /32/, in dem die Isotopieverschiebungen des Quadrupolüberganges mit denen der $6s^2 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ Resonanzlinie verglichen wurden, überprüft.

Durch die Kombination von Lasersystemen hoher Leistung mit einem empfindlichen Detektor konnten Rydbergzustände ungerader Parität über eine einen Quadrupulübergang beinhaltende Kaskade angeregt werden. Im Gegensatz zu der in Referenz /27/ und /28/ benutzten Methode, die Rydbergzustände ungerader Parität mit einem Dipolübergang aus den metastabilen 6s 5d ^3D Niveaus zu bevölkern, konnte mit der hier beschriebenen Technik die Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s np $^1P_1$ und der 6s nf $^1F_3$ Serie bestimmt werden. Bei der Spektroskopie der ^3F Serien wurde trotz des für den oberen Übergang geltenden Interkombinationsverbotes ein vergleichbares Signal-Rausch-Verhältnis erreicht. Die Doppler-freie Untersuchung von Quadrupolübergängen, die zum ersten Mal am Na /25/ zur Bestimmung der Feinstruktur des 4f Zustandes angewendet wurde, wird in der optischen Spektroskopie breitere Anwendung finden. Die im Rahmen dieser Arbeit bei der E2 - E1 - Anregung der Rydbergzustände beobachteten Signalamplituden führen zu dem Schluß, daß auch die Doppler-freie Beobachtung von Prozessen höherer Ordnung möglich ist. Diese Behauptung wird durch die in der Zwischenzeit gelungene Doppler-freie Anregung des 6s 17f $^3F_3$ Zustandes über die einen spinverbotenen Qudrupolübergang beinhaltende $6s^2 \rightarrow 5d^2\ ^3P_2 \rightarrow 6s\ 17f\ ^3F_3$

Zwei-Stufen-Anregung gestützt.

$F_g - F_i$	$\delta\omega_1^{137-138}(F_g-F_i)/2\pi$	$\delta\omega_1^{135-138}(F_g-F_i)/2\pi$
3/2 - 1/2	149(5)	142
3/2 - 3/2	224	210
3/2 - 5/2	354	326
3/2 - 7/2	545	495

Tabelle 1 Abstand der Hyperfeinkomponenten F_g-F_i der ungeraden Ba-Isotope vom ^{138}Ba für den $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2$ Quadrupol-übergang. Die Frequenzen sind in MHz angegeben.

A	$\delta\omega_1^{A-138}/2\pi$
134	54(10)
135	352 (5)
136	138(10)
137	384 (5)

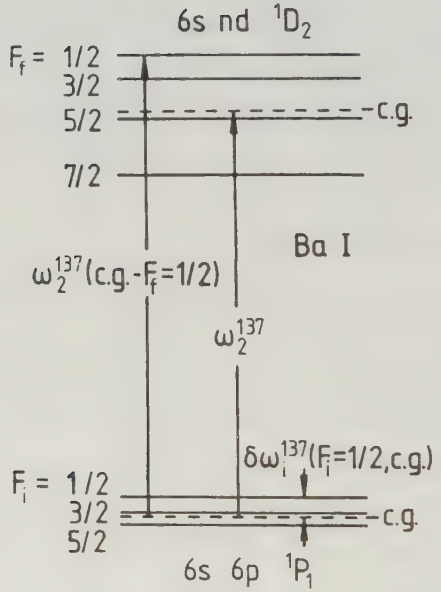
Tabelle 2 Isotopieverschiebungen im $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2$ Übergang. Die Frequenzen sind in MHz angegeben. Die in beiden Tabellen verwendete Nomenklatur wird im nächsten Abschnitt erläutert.

2.2.4 Auswertung der mit der Zwei-Stufen-Anregung gemessenen Spektren

Bei der Zwei-Stufen-Anregung des Endzustandes $|f\rangle$ über den Zwischenzustand $|i\rangle$ vom Grundzustand $|g\rangle$ aus beinhaltet das gemessene Spektrum die Strukturen aller drei atomaren Zustände /22-25/. Da der Barium-Grundzustand wegen des verschwindenden Gesamtdrehimpulses J = 0 keine Hyperfeinaufspaltung besitzt, kann in den Spektren (z.B. Fig. 16) auf die Angabe des Drehimpulses $F_g = 3/2$ bei den Übergängen der ungeraden Isotope $^{135,137}Ba$, die beide einen Kernspin von I = 3/2 besitzen, verzichtet werden. Die Hyperfeinlinien werden daher mit $F_i - F_f$, den Drehimpulsen des Zwischenzustandes $|i\rangle$ und Endzustandes $|f\rangle$ bezeichnet. Der Frequenzabstand

$$\delta\Omega_2^{A-138}(F_i-F_f)/2 \;=\; \Omega_2^{A}(F_i-F_f)/2\pi \;-\; \Omega_2^{138}/2\pi \qquad (14)$$

der Linie F_i-F_f des Isotopes mit der Massenzahl A wird vom im natürlichen Gemisch am häufigsten vorkommenden Isotop ^{138}Ba aus gemessen. Übergangsfrequenzen und Frequenzabstände, die sich auf sich bewegende Atome beziehen, werden durch große, Frequenzen für ruhende Atome durch kleine griechische Buchstaben gekennzeichnet. Die Übergangsfrequenz Ω_2 des zweiten Lasers hängt von der Geschwindigkeit der Atome parallel zum Laserstrahl und damit vom Detuning $\Delta_1^A = \Omega_1 - \omega_1^A$ des ersten Lasers ab, die Frequenzdifferenz $\delta\Omega^{A-138}(F_i-F_f)$ ist dagegen unabhängig von der Frequenz Ω_1 des ersten Lasers. Da für verschiedene Isotope verschiedene Geschwindigkeitsgruppen innerhalb der Dopplerkurve vom ersten Laser angeregt werden, enthält der im Spektrum gemessene Abstand neben der Hyperfeinaufspaltung des Zwischenzustandes $|i\rangle$ auch die Isotopieverschiebung des ersten $|g\rangle \rightarrow |i\rangle$ und die des zweiten $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ Überganges. Mit Hilfe eines einfachen 'hole burning' Modells /22-25/ erhält man



Figur 18 Skizze zur Veranschaulichung der verwendeten Bezeichnungen für Übergangsfrequenzen und Frequenzdifferenzen.

$$\delta\omega_2^{A-138}(F_f) = \delta\Omega_2^{A-138}(F_i-F_f) \pm \delta\omega_1^{A-138}\frac{\omega_2}{\omega_1} \pm \delta\omega_i^{A}(F_i,c.g.)\frac{\omega_2 \pm \omega_1}{\omega_1} \qquad (15)$$

wobei

$$\delta\omega_2^{A-138}(F_f) = \omega_2^{A}(c.g.-F_f) - \omega_2^{138} \qquad (16)$$

die Differenzfrequenz des Überganges $|i> \rightarrow |f>$ zwischen dem Isotop der Massenzahl A und ^{138}Ba bedeutet. Für das ungerade Isotop wird die Frequenz $\omega_2^A(c.g.-F_f)$ zwischen dem Schwerpunkt (centre of gravity) der Hyperfeinstruktur des Zwischenniveaus und der Hyperfeinkomponente F_f des Endzustandes gemessen. Die in dieser Arbeit benutzten Bezeichnungen für die verschiedenen Übergangsfrequenzen und Differenzfrequenzen sind in Figur 18 illustriert. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung 15 berücksichtigt den Beitrag der Isotopieverschiebung zwischen den Isotopen der Massenzahl A und ^{138}Ba im ersten $|g> \rightarrow |i>$ Übergang, wobei

$$\delta\omega_1^{A-138} = \omega_1^{A} - \omega_1^{138} = 2\pi\,\delta\nu_1^{A-138} \qquad (17)$$

bedeutet. Diese Verschiebung ist mit dem Verhältnis der Wellenlängen ω_2/ω_1 gewichtet. Der Beitrag dieses Terms zum Linienabstand $\delta\Omega_2^{A-138}(F_i-F_f)/2\pi$ im Spektrum ist positiv für gegenläufige Laserstrahlen und negativ, wenn sich beide Laserstrahlen in dieselbe Richtung ausbreiten. Um die Verschiebungen $\delta\omega_2^{A-138}(F_f)$ im zweiten Übergang zu erhalten, muß dieser Beitrag abhängig von dem experimentellen Aufbau subtrahiert (für gegenläufige Laserstrahlen) oder addiert werden. Auch bei dem dritten Term in Gleichung 15 beziehen sich die negativen Vorzeichen auf gegenläufige Laserstrahlen. Dieser Term berücksichtigt die von der Hyperfeinstruktur des Zwischenzustandes $|i>$ hervorgerufene Aufspaltung, die im Spektrum um den Faktor $\omega_2 - \omega_1 \,/\, \omega_1$ reduziert oder um den Faktor $\omega_2 + \omega_1 \,/\, \omega_1$ vergrößert erscheint. Für den Beitrag des Zwischenniveaus $|i>$ zur gesamten Linienbreite gelten dieselben

$F_g - F_i$	$\delta\omega_1^{137-135}(F_g-F_i)/2\pi$	$\delta\omega_1^{135-138}(F_g-F_i)/2\pi$
3/2 - 1/2	551.5(6)	547.2(6)
3/2 - 3/2	275.1(6)	326.6(6)
3/2 - 5/2	62.8(6)	121.6(6)

Tabelle 3 Abstand der Hyperfeinlinien F_g-F_i der ungeraden Ba-Isotope Isotope vom ^{138}Ba für den $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ Übergang /33/. Die Frequenzen sind in MHz angegeben.

A	$\delta\omega_1^{A-138}/2\pi$
130	207.3(7)
132	167.9(5)
134	143.0(5)
135	260.9(7)
136	128.9(5)
137	215.0(7)

Tabelle 4 Isotopieverschiebungen im $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ Übergang /33/. Die Frequenzen sind in MHz angegeben.

Faktoren $\omega_2 \pm \omega_1 / \omega_1$. Betrachtet man den Übergang vom $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand des Bariums über den 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand in einen nahe der ersten Ionisierungsenergie liegenden Rydbergzustand, so ergeben sich Werte von $\omega_2 - \omega_1 / \omega_1 \simeq 0.3$ und $\omega_2 - \omega_1 / \omega_1 \simeq 2.3$. Die kleinsten erreichbaren Linienbreiten sind damit 0.3×20 MHz = 6 MHz und 2.3×20 MHz = 46 MHz, wenn man für die Lebensdauer des 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustandes 8 ns einsetzt. Bei der Anregung von Rydberzuständen ungerader Parität, die über den $5d^2\ ^1D_2$ Zwischenzustand bevölkert wurden, ergaben sich Linienbreiten von 5 MHz (für gegenläufige Laserstrahlen) und 15 MHz. Aus diesen Werten läßt sich die Lebensdauer des $5d^2\ ^1D_2$ Niveaus zu $\tau \simeq 50$ ns abgeschätzt.

Der Dopplereffekt wird bei der Zwei-Stufen-Anregung sowohl bei der Verwendung von gegenläufigen als auch bei sich in dieselbe Richtung ausbreitenden Laserstrahlen fast vollständig unterdrückt, daher steht ein weiterer freier Parameter in der Wahl der geometrischen Anordnung des Experimentes zur Verfügung. Auf diese Weise konnte die Isotopieverschiebung und Hyperfeinstrukturaufspaltung des $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2$ Quadrupolüberganges bestimmt werden (Tabelle 1, Tabelle 2). Bei der Anregung der Rydbergzustände über die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow$ 6s 6p $^1P_1$ Resonanzlinie wurden nur gegenläufige Strahlen verwandt, da die Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturaufspaltungen dieses Überganges bekannt sind /33/. Die für die Auswertung der 6s ns und 6s nd Serien benutzten Werte für die Struktur der Resonanzlinie wurden Referenz /33/ entnommen und sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

3. Untersuchung der elektronischen Struktur von Barium-Rydbergzuständen gerader und ungerader Parität

3.1 Einflüsse von Konfigurationswechselwirkungen auf die Isotopieverschiebungen der 6s 6p $^1P_1$ → 6s ns $^1S_0$, 6s nd $^1D_2$ Übergänge

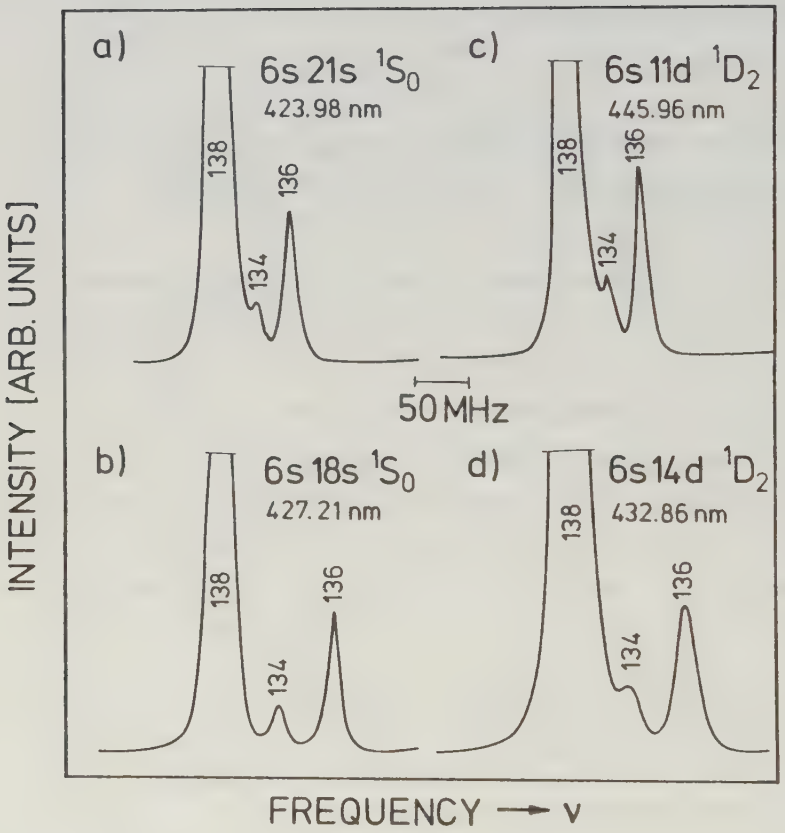
Die Messung der Isotopieverschiebung erlaubt die quantitative Bestimmung der Beimischungen doppelt angeregter Konfigurationen in die zum ersten Ionisationslimit konvergierenden Rydbergserien /11/. Ermöglicht wird die Berechnung der Mischungsamplituden durch die Tatsache, daß doppelt angeregte Konfigurationen, wie zum Beispiel ein 5d n'ℓ' Zustand, eine von einem 6s nℓ Rydbergzustand verschiedene Elektronendichte am Kernort und einen anderen spezifischen Masseneffekt aufweisen. Die Isotopieverschiebung $\delta\nu^{A-A'}$ zwischen den Isotopen mit den Massenzahlen A und A' ist durch die folgende Summe gegeben /32/

$$\delta\nu^{A-A'} = \delta\nu^{A-A'}(NME) + \delta\nu^{A-A'}(SME) + \delta\nu^{A-A'}(VE) \qquad (18)$$

Der normale Masseneffekt $\delta\nu^{A-A'}(NME)$ wird durch die Mitbewegung des Atomkernes verursacht und läßt sich mit

$$\delta\nu^{A-A'}(NME) = \frac{m}{m_p}\,\frac{A-A'}{A\,A'}\,\nu \qquad (19)$$

berechnen. (m/m_p) ist das Verhältnis von Elektronenmasse zur Protonenmasse und ν die Frequenz des optischen Überganges. Der Volumeneffekt oder Feldeffekt $\delta\nu^{A-A'}(VE)$ ist das Produkt aus der Änderung der Elektronendichte am Ursprung $\Delta|\psi(0)|^2$ in dem optischen Übergang und der Änderung $\delta\langle r^2\rangle^{A-A'}$ des mittleren quadratischen Kernladungsradius der beiden Isotope A und A'



Figur 19 Spektren der geraden Barium-Isotope mit den Massenzahlen A = 134, 136 und 138 für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ ns\ ^1S_0$, $6s\ nd\ ^1D_2$ Übergänge, der Endzustand ist im Bild angegeben. Die beiden oberen Spektren zeigen ungestörte, die beiden unteren durch doppelt angeregte Konfigurationen gestörte Zustände.

$$\delta\nu^{A-A'}(VE) \propto \Delta|\psi(0)|^2 \ \delta\langle r^2\rangle \qquad (20)$$

Der spezifische Masseneffekt $\delta\nu^{A-A'}$(SME) hängt nur von den Eigenschaften der Elektronenhülle ab und beschreibt die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Elektronen. Beide Masseneffekte nehmen mit steigender Masse ab, während der Volumeneffekt wegen der größer werdenden Elektronendichte am Ursprung mit steigender Masse größer wird. Bei den Zwei-Elektronen-Systemen Calcium und Strontium führt wegen des kleinen Volumeneffektes die Beimischung einer doppelt angeregten Konfiguration nur zu einer merklichen Änderung des spezifischen Masseneffektes, während beim Barium starke Änderungen des Volumen- und des spezifischen Masseneffektes beobachtet werden. Die Analyse des Volumeneffektes erlaubt neben der Berechnung der Mischungskoeffizienten der Wellenfunktionen die Bestimmung der absoluten Elektronendichte am Ursprung für die untersuchten Zustände. Der spezifische Masseneffekt ist für eine quantitative Analyse dagegen nicht geeignet, denn der entsprechende Operator ist ein Vielteilchen-operator, so daß hier im Gegensatz zum Volumeneffekt die 'sharing rule' /32/ nicht angewendet werden darf.

Der Einfluß der Beimischung einer doppelt angeregten Konfiguration oder die Störung der zum ersten Ionisationslimit konvergierenden Rydbergserien durch eine solche Konfiguration wird in Figur 19 deutlich. Dargestellt sind vier mit Hilfe der optisch-optischen Doppelresonanz (2.2.1) gemessenen Spektren der geraden Barium-Isotope mit den Massenzahlen A = 134, 136 und 138. Die Spektren (a) und (c) sind typisch für die Anregung ungestörter Rydbergzustände der 6s ns $^1S_0$ (Fig. 19a) und 6s nd $^1D_2$ (Fig. 19c) Serien. Diese beiden Spektren repräsentieren alle ungestörten Zustände der 6s ns $^1S_0$ und 6s nd $^1D_2$ Serien für $n \geq 11$. Da alle ungestörten Zustände dieselbe Isotopieverschiebung zeigen , folgt, daß der Beitrag des äußeren Elektrons

$6s\,ns\ ^1S_0$	$\delta\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$	$\delta\Omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$	$\delta\Omega_2^{134-138}/2\pi$	$\delta\Omega_2^{136-138}/2\pi$
	5/2 - 3/2	5/2 - 3/2		
n = 11	113	110	-	56
12	115	111	23	56
13	118	113	27	60
14	126	120	27	59
15	152	141	-	61
16	168	158	-	62
17	189	170	33	62
18	224	211	57	105
19	173	160	31	68
20	252	218	30	61
21	244	212	35	65
22	267	239	38	70
23	293	255	38	68

Tabelle 5 Frequenzabstände $\delta\Omega_2^{A-138}/2\pi$ (in MHz) für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,ns\ ^1S_0$ Kaskade. Die für die ungeraden Isotope angegebenen Werte beziehen sich auf die Anregung über die $F_i = 5/2$ Hyperfeinkomponente des $6s\,6p\ ^1P_1$ Zwischenzustandes.

zur Elektronendichte am Ursprung verschwindet. Ein Vergleich der beiden oberen Spektren (Fig. 19a, 19c) mit den unteren (Fig. 19b, 19d) zeigt, daß die Übergänge zu den beiden gestörten Zuständen andere Isotopieverschiebungen aufweisen. Da die in Tabelle 5 gelisteten Messwerte auch die Isotopieverschiebungen des ersten Überganges enthalten, der vom $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand in den 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand führt, müssen diese Beiträge gemäß Gleichung 15 berücksichtigt werden. Das Ergebnis sind die in Tabelle 6 zusammengefaßten Isotopieverschiebungen der 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 6s ns $^1S_0$ Übergänge. Um die Mischungskoeffizienten der Wellenfunktionen zu berechnen, wird der Volumeneffekt von den beiden Masseneffekten separiert. Der normale Masseneffekt $\delta\nu^{A-138}(NME)$ ist in den in Tabelle 6 angegebenen Werten nicht mehr enthalten, da dieser Beitrag zur Isotopieverschiebung nach Gleichung 19 berechnet und abgezogen wurde. Der spezifische Masseneffekt und der Volumeneffekt wurden mit Hilfe eines King-Diagramms /32/ separiert. In einem King-Diagramm werden die Isotopieverschiebungen in zwei verschiedenen Übergängen miteinander verglichen. Um die Massenabhängigkeit zu eleminieren, wurden die in Tabelle 6 gelisteten Werte mit den Massenfaktoren $(A\ A')/(A-A')$ multipliziert

$$\xi(6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ ns\ ^1S_0) = \frac{A\ A'}{A-A'} \{\delta\omega_2^{A-A'}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{A-A'}(NME)\} \qquad (21)$$

und mit den modifizierten Isotopieverschiebungen $(6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2})$ des $6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}$ Überganges im Ba^+-Ion verglichen. Der Zusammenhang der modifizierten Isotopieverschiebungen ist durch eine Gerade

$$\xi(6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ ns\ ^1S_0) = m\ \xi(6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}) + b \qquad (22)$$

mit der Steigung

$$m(6s\ ns\ ^1S_0) = \frac{|\psi_{6s\ ns}(0)|^2 - |\psi_{6s\ 6p}(0)|^2}{|\psi_{6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2} \qquad (23)$$

$6s\,ns\ ^1S_0$	λ_2/nm	Energie/cm^{-1}	$\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{A-138}(NME)$			
			A = 134	A = 135, F_f = 3/2	A = 136	A = 137, F_f = 3/2
n = 8	613.095	34,370.984	-20	-51	-23	-42
9	521.541	37,234.185	-	-118	-60	-91
10	-	-	-	-	-	-
11	462.715	39,671.837	-	-118	-60	-95
12	450.989	40,233.738	-74	-119	-63	-95
13	443.303	40,618.194	-73	-119	-62	-94
14	437.993	40,891.560	-73	-113	-64	-86
15	434.165	41,092.994	-	-94	-64	-60
16	431.315	41,245.163	-	-77	-63	-45
17	429.146	41,362.350	-69	-66	-63	-24
18	427.213	41,467.798	-45	-25	-21	10
19	425.985	41,535.233	-72	-71	-59	-40
20	424.889	41,595.895	-73	-18	-66	38
21	423.980	41,646.379	-69	-24	-62	30
22	423.220	41,688.729	-67	2	-58	53
23	422.580	41,724.546	-67	18	-60	79

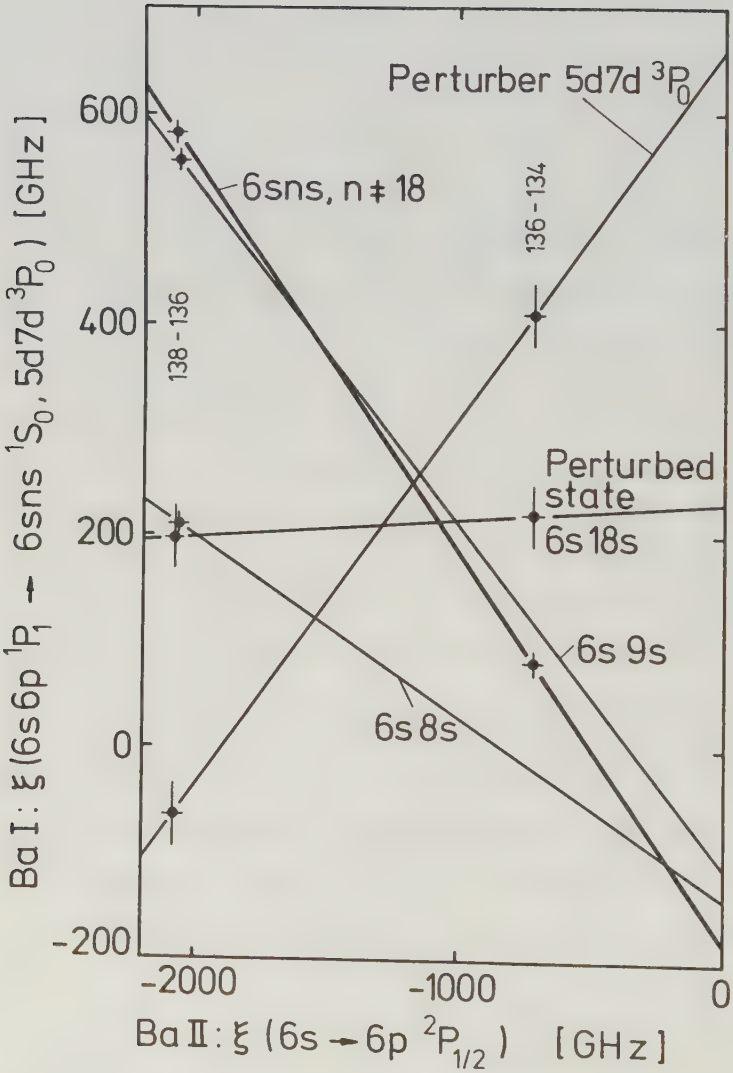
Tabelle 6 Isotopieverschiebungen der $6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,ns\ ^1S_0$ Übergänge zwischen den Isotopen $^{134,135,136,137}Ba$ und ^{138}Ba. Unter Verwendung von Gleichung 15 ergeben sich diese Werte aus den in Tabelle 5 gelisteten Meßwerten. Die Frequenzabstände sind in MHz angegeben. Die Isotopieverschiebungen für n = 8, 9 sind Referenz /35/, die Termlagen Referenz /36/ entnommen.

und dem Achsenabschnitt

$$b = K(6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,ns\ ^1S_0) - m\,K(6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}) \qquad (24)$$

gegeben, wobei K eine nur vom spezifischen Masseneffekt abhängige Konstante ist. Die Steigung m in einem King-Diagramm ist der Quotient aus den Änderungen der Elektronendichten in den beiden Übergängen, mit Hilfe einer solchen Darstellung können also nicht nur der spezifische Masseneffekt und der Volumeneffekt separiert werden, sondern auch die im Volumeneffekt enthaltenen Kerneigenschaften gehen nicht in die Steigung m der King-Geraden ein. Damit liefert die Steigung der Geraden im King-Diagramm Informationen über die elektronischen Strukturen der untersuchten Rydbergzustände der 6s ns und 6s nd Serien.

In Figur 20 sind die modifizierten Isotopieverschiebungen der 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 6s ns $^1S_0$ Übergänge für die Hauptquantenzahlen 8 bis 23 in einem King-Diagramm dargestellt. Als Vergleich dienen die Verschiebungen der 6s $^2S_{1/2} \rightarrow$ 6p $^2P_{1/2}$ Linie des einfach geladenen Ba^+-Ions /48/. Die dick eingezeichnete Gerade repräsentiert alle ungestörten Zustände mit $n \geq 11$. Für diese Zustände sind die Steigungen m der King-Geraden identisch, die Elektronendichte hängt nicht mehr vom äußeren Elektron ab. Die Elektronendichte am Ursprung für diese Zustände entspricht der des Ba^+-Ions im 6s $^2S_{1/2}$ Grundzustand, es gilt $|\psi_{\overline{6s\ ns}}(0)|^2 = |\psi_{6s}(0)|^2$. Da beim Übergang des 6s-Elektrons in das 6p $^2P_{1/2}$ Orbital im Ba^+-Ion die Elektronendichte abnimmt, bedeutet das negative Vorzeichen der Steigung m (Fig. 20) eine Zunahme der Elektronendichte beim 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 6s ns $^1S_0$ Übergang. Diese Zunahme wird verursacht durch die Abschirmung der s-Elektronen durch das 6p-Elektron im 6s 6p $^1P_1$ Zustand, die Anregung des 6p-Elektrons in einen Rydbergzustand führt zum Zusammenfallen des Edelgascores und des 6s-Elektrons. Dieselben Argumente gelten für die beiden Zustände 6s 8s $^1S_0$ und 6s 9s $^1S_0$, die eine vom Wert



Figur 20 King-Diagramm der 6s ns $^1S_0$ Zustände und des 5d 7d $^3P_0$ Perturbers. Als Vergleich dienen die Isotopieverschiebungen der Ba^+-Resonanzlinie /48/. Die dicke Linie repräsentiert die für alle ungestörten Zustände mit $n \geq 11$ geltende Grenzgerade mit der Steigung m = -0.37(5).

m = 0.37(5), der für alle ungestörten Zustände gilt, abweichende Steigung zeigen (Fig. 20). Diese Abweichungen sind auf die Abschirmung der inneren s-Elektronen durch das 8s-oder 9s-Elektron zurückzuführen, wobei die Abschirmwirkung größer sein muß als der Beitrag des 8s-oder 9s-Elektrons zur Elektronendichte am Ursprung. Im Vergleich zu den Rydbergzuständen mit $n \geq 11$ ist der Core und das 6s-Elektron bei der Anregung des 6s 8s $^1S_0$ oder 6s 9s $^1S_0$ Zustandes nicht vollständig kollabiert.

Die abweichende Steigung des 6s 18s $^1S_0$ Zustandes wird dagegen von der Beimischung der doppelt angeregten Konfiguration 5d 7d verursacht. Durch die Einmischung des 5d 7d $^3P_0$ Zustandes in den 6s 18s $^1S_0$ Rydbergzustand wird zu einem bestimmten Bruchteil bei der Anregung des 6s 18s $^1S_0$ Niveaus auch das zweite 6s-Elektron entfernt, so daß sich die Elektronendichte im Vergleich zu ungestörten Zuständen drastisch ändert. Die Steigung m eines gestörten Zustandes ist deshalb im King-Diagramm (Fig. 20) von der für alle ungestörten Zustände geltenden Steigung verschieden. Im folgenden wird die abweichende Steigung m der gestörten Zustände zur Ableitung der Mischungskoeffizienten benutzt. Ausgehend von der Wellenfunktion

$$|6s\ 18s\ ^1S_0\rangle = \alpha|\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}\rangle + \epsilon|\overline{5d\ 7d\ J=0}\rangle \qquad (25)$$

erhält man nach dem Einsetzen in Gleichung 23 für die Steigung des gestörten 6s 18s $^1S_0$ Zustandes

$$m(6s\ 18s\ ^1S_0) = \frac{\alpha^2\,|\psi_{\overline{6s\ 18s}}(0)|^2 - (1-\alpha^2)\,|\psi_{\overline{5d\ 7d}}(0)|^2 - |\psi_{6s\ 6p}(0)|^2}{|\psi_{6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2} \qquad (26)$$

Die exakt SL-gekoppelten Basisvektoren sind mit einem horizontalen Strich gekennzeichnet. Die Zusammensetzung des in den 6s 18s $^1S_0$ Zustand gemischten Störers oder Perturbers kann nicht aus der Isotopieverschiebung bestimmt werden, daher ist der Basisvektor des 5d 7d Zustandes nur mit dem Drehimpuls

Übergang	Steigung m	Änderung der Elektronendichte/a_o^{-3}	
$6s \rightarrow 6p\ ^2P_{1/2}$	1.00	-128	a
$6s^2 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$	.82	-105	b,c
$6s^2 \rightarrow 5d\,6d\ ^3D_2$	1.588	-203	d
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 5d\,6d\ ^3D_2$	.77	-98	d
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,ns\ ^{1,3}S$ ($n \geq 11$)	-.37(5)	46(7)	
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,nd\ ^{1,3}D$ ($n \geq 11$)	-.37(5)	46(7)	
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ (Ba^+)$	-.37(5)	46(7)	
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,18s\ ^1S_0$	.02(5)	-3(7)	
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,14d\ ^1D_2$	.05(5)	16(7)	
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,8s\ ^1S_0$	-.17(2)	22(3)	d
$6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,9s\ ^1S_0$	-.32(2)	41(3)	d

Tabelle 7 Aus den Steigungen m im King-Diagramm lassen sich die Änderungen der Elektronendichten in den entsprechenden Übergängen bestimmen. Alle Steigungen beziehen sich auf die Ba^+-Resonanzlinie, für deren Elektronendichteänderung der theoretische Wert -128 a_o^{-3} aus Referenz /34/ angegeben ist. Die Isotopieverschiebungen für einen Teil der Übergänge sind den folgenden Veröffentlichungen entnommen:

a : Ref. /48/ b : Ref. /33/

c : Ref. /49/ und d : Ref. /35/.

J = 0 gekennzeichnet. Aus der MQDT-Analyse der J = 0 Serie ist jedoch bekannt, daß im wesentlichen der 5d 7d $^3P_0$ Zustand, der bei der Energie E = 41,441.221 cm^{-1} liegt, mit dem 6s 18s $^1S_0$ Zustand wechselwirkt. Aus dem Ansatz (Gleichung 25) für die Wellenfunktion folgt unmittelbar der Zusammenhang zwischen den Mischungskoeffizienten, $|\varepsilon| = (1-\alpha^2)^{1/2}$. Die Isotopieverschiebung ist ein Maß für den gesamten s-Anteil α^2 der Wellenfunktion, hängt aber nicht vom relativen Vorzeichen der Mischungskoeffizienten α und ε ab. Bei der Ableitung der Gleichung 26 wurde die 'sharing rule' /32/ angewendet, die besagt, daß die bei der Berechnung der Elektronendichte auftretenden Matrixelemente zwischen den $|\overline{5d\ 7d\ J=0}\rangle$ und $|\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}\rangle$ Basisvektoren verschwinden. In Gleichung 26 treten deshalb keine gemischten Terme auf. Die Steigung m des ungestörten oder reinen $|\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}\rangle$ Zustandes ist gegeben durch

$$m(\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}) = \frac{|\psi_{\overline{6s\ 18s}}(0)|^2 - |\psi_{6s\ 6p}(0)|^2}{|\psi_{6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2} \quad . \qquad (27)$$

Die Kombination der Gleichungen 26 und 27 liefert für den totalen s-Charakter des $|6s\ 18s\ ^1S_0\rangle$ Zustandes

$$\alpha^2 = 1 - \frac{\{m(6s\ 18s\ ^1S_0) - m(\overline{6s\ 18s\ ^1S_0})\}\{|\psi_{6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2\}}{|\psi_{\overline{5d\ 7d}}(0)|^2 - |\psi_{\overline{6s\ 18s}}(0)|^2} \qquad (28)$$

Die Steigung $m(\overline{6s\ 18s\ ^1S_0})$ des ungestörten Zustandes entspricht dem aus der Messung der Isotopieverschiebungen der ungestörten Zustände mit $n \geq 11$ gewonnenen Grenzwert $m(\overline{6s\ ns\ ^1S_0}) = 0.37(5)$. Für die Differenz der Elektronendichten $4\pi\{|\psi_{6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2\}$ wurde der in Referenz /34/ veröffentlichte Wert von $-128\ a_0^{-3}$, der aus einer relativistischen Hartree-Fock-Rechnung folgt, benutzt. Setzt man diesen Wert in Gleichung 23 ein, so ergeben sich aus den experimentell bestimmten Steigungen m die

Änderungen der Elektronendichte der 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 6s ns, nd Übergänge. Diese Änderungen sind zusammen mit den Änderungen der Elektronendichte der Resonanzlinien im Ba und Ba^+ und den Übergängen 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 5d 6d in Tabelle 7 zusammengestellt. Um die Mischungskoeffizienten zu berechnen, muß außerdem die Differenz $|\psi_{\overline{5d\ 7d}}(0)|^2 - |\psi_{\overline{6s\ 18s}}(0)|^2$ bekannt sein. Die Näherung

$$4\pi \{|\psi_{\overline{5d\ 7d}}(0)|^2 - |\psi_{\overline{6s\ 18s}}(0)|^2\} \simeq 4\pi \{|\psi_{5d}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2\} = -156\ a_o^{-3}$$

gestattet die Verwendung der in Referenz /34/ berechneten Werte. Aus der Steigung m(5d 6d $^3D_2$) = 0.77 für den 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 5d 6d $^3D_2$ Übergang /35/, mit dem 5d 6d $^3D_2$ Niveau als Repräsentant einer doppelt angeregten, reinen Konfiguration folgt

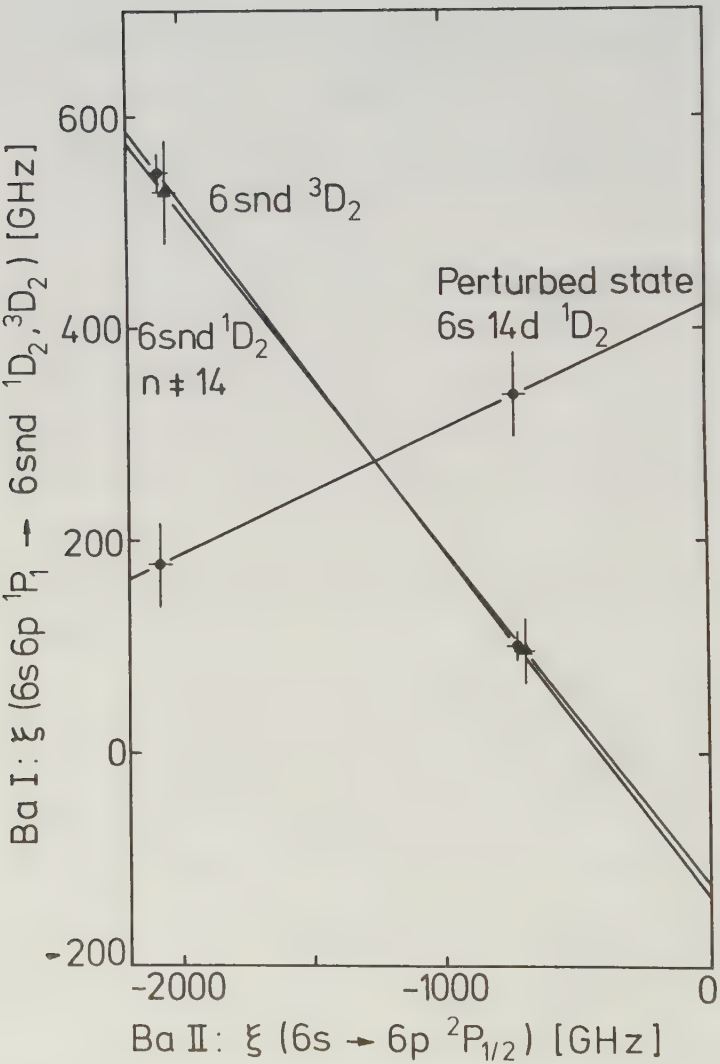
$$4\pi \{|\psi_{\overline{5d\ 7d}}(0)|^2 - |\psi_{\overline{6s\ 18s}}(0)|^2\} \simeq 4\pi \{|\psi_{\overline{5d\ 6d}}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2\} = -146\ a_o^{-3}$$

Aus diesen beiden Werten ergibt sich der bei der Berechnung der Mischungskoeffizienten verwendete Mittelwert von -151 a_o^{-3}. Da experimentell gezeigt wurde, daß $|\psi_{\overline{6s\ 18s}}(0)|^2 = |\psi_{\overline{6s\ ns}}(0)|^2 = |\psi_{\overline{6s\ nd}}(0)|^2 = |\psi_{6s}(0)|^2$ für $n \geq 11$ gilt, das äußere Elektron also keinen Beitrag zur Elektronendichte am Ursprung liefert, beziehen sich die beiden angegebenen Näherungen nur auf die 5d 7d Konfiguration. Das Einsetzen der Werte für die Elektronendichtedifferenzen und der Steigungen $m(\overline{6s\ 18s\ ^1S_0})$ = -.37 und m(6s 18s $^1S_0$) = +.02 ergibt für den totalen s-Charakter des 6s 18s $^1S_0$ Zustandes

$$\alpha^2_{6s\ 18s\ ^1S_0} = 0.67(7) \quad ,$$

für die Koeffizienten des 6s 14d $^1D_2$ und 5d 7d $^3P_0$ Zustandes folgt analog

$$\alpha^2_{6s\ 14d\ ^1D_2} = 0.64(7)$$



Figur 21 King-Diagramm der 6s ns $^1D_2$ und 6s nd $^3D_2$ Zustände für Hauptquantenzahlen $n \geq 11$. Als Vergleich dienen die Isotopieverschiebungen der Ba^+-Resonanzlinie /48/.

und

$$\alpha^2_{5d\ 7d\ ^3P_0} = 0.40(7) \quad .$$

Die für die Berechnung benötigten Steigungen m sind in Tabelle 7 gelistet. Ein Vergleich mit den Vorhersagen der MQDT-Analysen der J = 0 /36/ und J = 2 /9/ Serien, die die Werte $\alpha^2_{6s\ 18s\ ^1S_0} = 0.71$ und $\alpha^2_{6s\ 14d\ ^1D_2} = 0.57$ ergeben, zeigt gute Übereinstimmung für den 6s 18s $^1S_0$ Zustand. Der Wert für den 6s 14s $^1D_2$ Zustand liegt dagegen außerhalb der Fehlergrenzen. Die im Abschnitt 3.4 ausführlich diskutierte Analyse der Hyperfeinstruktur-aufspaltung der ungeraden Isotope für die 6s nd $^1D_2$ Serie zeigt, daß hier die Vorhersagen der MQDT falsch sind.

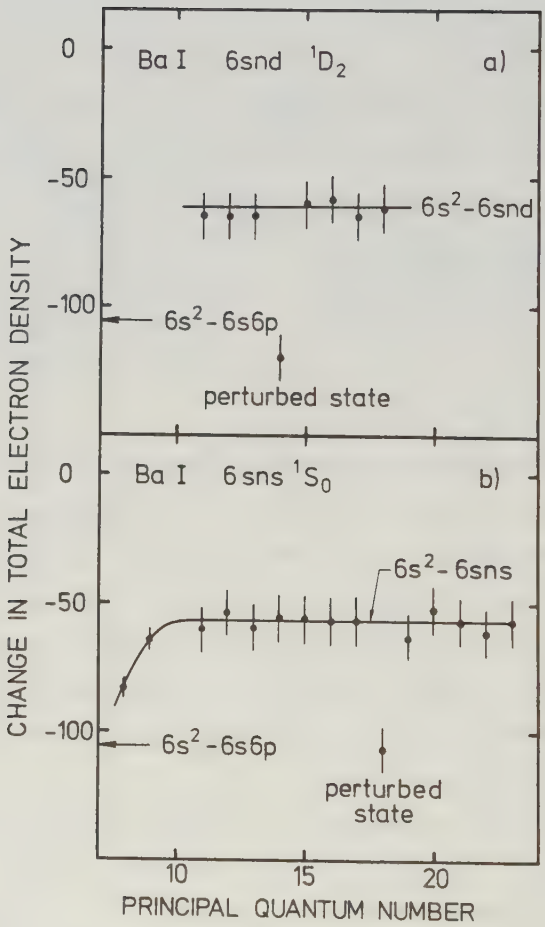
Aus der Isotopieverschiebung der 6s nd $^1D_2$ Zustände folgt der in Figur 21 dargestellte King-Plot, in dem die Geraden für die Hauptquantenzahlen $11 \leq n \leq 18$ eingezeichnet sind. Ein Vergleich mit Figur 19 zeigt, daß die Steigungen m der ungestörten 6s ns und 6s nd Niveaus im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind, die im Ba^+-Ion vorliegende Elektronendichte ist ab n = 11 erreicht. Deutlich sichtbar ist die stark abweichende Steigung des gestörten Zustandes, aus der sich der oben angegebene Mischungskoeffizient $\alpha^2_{6s\ 14d\ ^1D_2} = 0.64(7)$ ergibt.

Eine andere Darstellung der Ergebnisse ist in Figur 22 gewählt worden. Die Umformung der Gleichung 23 nach der Elektronendichte $|\psi_{6s\ ns,nd}(0)|^2$ und die Verwendung des Wertes

$$m = 0.82 = \{|\psi_{6s\ 6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2\}/\{|\psi_{6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2\} \quad ,$$

der den Referenzen /33,49/ und /48/ entnommen wurde, ergibt sich die auf den $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand bezogene Änderung der Elektronendichte

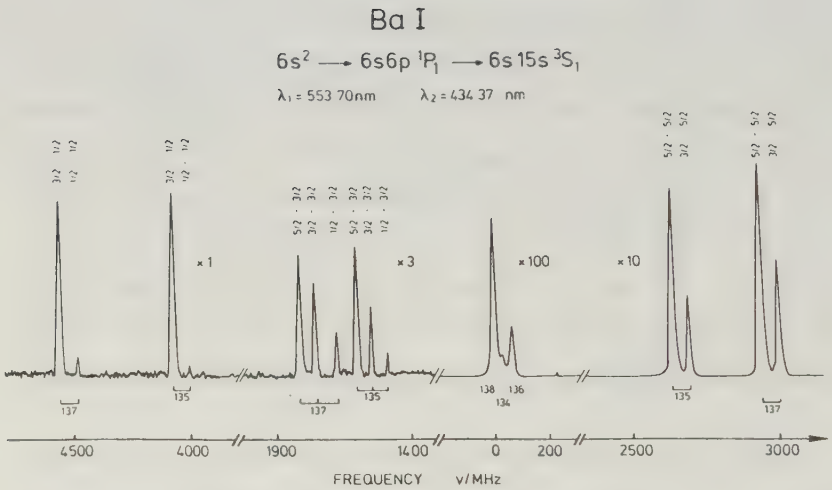
$$|\psi_{6s\ ns,nd}(0)|^2 - |\psi_{6s^2}(0)|^2 = \{m(6s\ ns,nd) + 0.82\}\{|\psi_{6p}(0)|^2 - |\psi_{6s}(0)|^2\},$$



Figur 22 Änderung der totalen Elektronendichte am Kernort in atomaren Einheiten. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen die Grenzwerte für die 6s ns und 6s nd Serien überein. Als Nullpunkt wurde die Elektronendichte des Ba-Grundzustandes gewählt. Der Pfeil markiert die Änderung der Elektronendichte $4\pi\ \Delta|\psi(0)|^2$ im $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ Übergang.

die in Figur 22 dargestellt ist. Bei der Zwei-Stufen-Anregung führt der erste Schritt in den 6s 6p $^1P_1$ Zustand, dessen Elektronendichte in Figur 22 mit einem Pfeil markiert ist. Regt man im zweiten Schritt das 6p-Elektron des 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustandes weiter an, so nimmt wegen der nun fehlenden Abschirmung dieses Elektrons die Elektronendichte wieder zu. Der Mittelwert $4\pi\,\Delta|\psi(0)|^2 = -57\,a_o^{-3}$ der 6s ns,nd Rydbergzustände ist durch eine Gerade markiert, die gleichzeitig die Änderung der Elektronendichte beim Übergang vom neutralen Barium zum Ba^+-Ion angibt. Im unteren Teil des Bildes ist zu erkennen, daß die Abschirmung der inneren s-Elektronen durch das 8s- oder 9s-Elektron eine größere Rolle spielt als der Beitrag des 8s- oder 9s-Elektrons zur Elektronendichte am Ursprung, denn die Elektronendichte dieser Zustände ist geringer als im Ba^+-Ion. Der dem Ba^+-Ion entsprechende Grenzwert ist für die Hauptquantenzahl n = 11 erreicht. Die gestörten Zustände bei n = 14 und n = 18 haben eine deutlich geringere Elektronendichte als die anderen Rydbergzustände, da bei gestörten Zuständen zu einem bestimmten Bruchteil auch das zweite 6s-Elektron angeregt wird.

Die Isotopieverschiebung ist eine für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Rydbergatomen gut geeignete Meßgröße, die den totalen s-Charakter der untersuchten Zustände abtastet. Die Kenntnis der Verschiebungen in den zu den ungestörten 6s ns,nd und 5d nd Zuständen führenden Übergänden erlaubte die Ableitung der Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen und damit die Bestimmung des s-Charakters der spektroskopierten Zustände. Die systematische Untersuchung der Isotopieverschiebung als Funktion der Hauptquantenzahl n zeigt, daß bereits für n = 11 die Elektronendichte am Kern der 6s nl Barium-Rydbergzustände der des Ba^+-Ions im 6s-Grundzustand entspricht.



Figur 23 Doppler-freies Spektrum des 6s 15s $^3S_1$ Zustandes, der über den 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand bevölkert wurde. Die Hyperfeinübergänge sind mit den Drehimpulsen des Zwischen- und Endzustandes bezeichnet ($F_i - F_f$).

3.2 Die Hyperfeinstruktur gestörter 6s nℓ $^3S_1$ Rydbergzustände

Neben der im letzten Abschnitt diskutierten Isotopieverschiebung zwischen den geraden Isotopen wird auch die Hyperfeinstrukturaufspaltung der beiden ungeraden Ba-Isotope ^{135,137}Ba in 6s nℓ Rydbergserien mit J ≠ 0 durch die Wechselwirkung mit doppelt angeregten Konfigurationen beeinflußt. In diesem Kapitel wird am Beispiel der 6s ns $^3S_1$ Serie gezeigt, daß sich die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen aus der Hyperfeinstruktur genauer bestimmen lassen als aus den Isotopieverschiebungen der Übergänge zu den entsprechenden Zuständen /12/. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s nℓ Rydbergzustände hängt empfindlich von der Beimischung doppelt angeregter Konfigurationen ab, weil einerseits das ungepaarte 6s-Elektron eine starke Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Kernes verursacht und andererseits die Kopplung einer 5d n'ℓ' Konfiguration an das Kernmoment in erster Näherung verschwindet.

Ein typisches Spektrum eines 6s ns $^3S_1$ Zustandes ist in Figur 23 dargestellt. Die Frequenzabstände sind auf das am häufigsten vorkommende Isotop ^{138}Ba bezogen. Deutlich erkennbar sind die beiden anderen geraden Isotope mit den Massenzahlen A = 134 und A = 136. Um die gesamte Hyperfeinstruktur der ungeraden Isotope ^{135,137}Ba zeigen zu können, wurde die Frequenzskala unterbrochen. An den relativen Intensitäten der Signale erkennt man den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Effekt der Verschiebung der relativen Amplituden zugunsten der weniger häufig vorkommenden Isotope. Das im natürlichen Gemisch mit 11.2% vorliegende Isotop ^{137}Ba liefert gleich große Signale wie ^{135}Ba, das mit einer Häufigkeit von 6.6% auftritt. Die experimentell bestimmten Frequenzabstände sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Berücksichtigt man nach Gleichung 15 den Beitrag des 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustandes und die Isotopieverschiebungen des $6s^2 \rightarrow$ 6s 6p $^1P_1$ Überganges, so folgen aus den Messwerten die in Tabelle 9

$6s\,ns\ ^3S_1$	$\delta\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$						
	5/2 - 5/2	3/2 - 5/2	5/2 - 3/2	3/2 - 3/2	1/2 - 3/2	3/2 - 1/2	1/2 - 1/2
n = 14	3029	3083	-1886	-1830	-	-4764	-
15	2948	3005	-1816	-1760	-1681	-4558	-4483
16	3089	3153	-1927	-1873	-1790	-4801	-
17	3099	3160	-1960	-1902	-1819	-4808	-
18	3080	3144	-1874	-1816	-	-4789	-
19	3000	3059	-1874	-1805	-	-4647	-
20	2874	2946	-1834	-1767	-1690	-4362	-
21	3073	3145	-1994	-	-	-4755	-
22	3100	3160	-2044	-1984	-	-4803	-
23	3107	3175	-2070	-	-	-4810	-
30	3096	3161	-2331	-	-2178	-4805	-4716
31	3100	3166	-2372	-	-2217	-4805	-4717
32	3090	3156	-2408	-	-2253	-4802	-4713

$6s\,ns\ ^3S_1$	$\delta\Omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$						
	5/2 - 5/2	3/2 - 5/2	5/2 - 3/2	3/2 - 3/2	1/2 - 3/2	3/2 - 1/2	1/2 - 1/2
n = 14	2721	2771	-1678	-1621	-	-4245	-
15	2644	2701	-1611	-1554	-1492	-4061	-4000
16	2769	2830	-1711	-1654	-1591	-4276	-
17	2777	2837	-1738	-1679	-1612	-4283	-
18	2764	2825	-1666	-1613	-	-4265	-
19	2691	2750	-1656	-1600	-	-4146	-
20	2579	2645	-1618	-1551	-	-3880	-
21	2754	2818	-1756	-	-	-4230	-
22	2777	2839	-1804	-1744	-	-4280	-
23	2783	2848	-1824	-	-	-4285	-
30	2775	2841	-2035	-	-1901	-4282	-4210
31	2779	2845	-2070	-	-1934	-4279	-4211
32	2771	2835	-2099	-	-1962	-4286	-4208

Tabelle 8 Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i - F_f$ der ungeraden Isotope vom Signal des ^{138}Ba für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,ns\ ^3S_1$ Zwei-Stufen-Anregungen. Die Frequenzen sind in MHz angegeben.

angegebenen Abstände $\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi$. Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten A(6s ns $^3S_1$) wurde nur der Abstand zwischen den beiden Komponenten $F_f = 5/2$ und $F_f = 1/2$ verwendet, da die Hyperfeinkomponente mit dem Gesamtdrehimpuls $F_f = I = 3/2$ durch die hyperfeininduzierte Singulett-Triplett-Mischung zwischen der $^3S_1$ und $^1S_0$ Serie verschoben wird /37/. Die in Tabelle 10 zusammen mit den Referenz /38/ entnommenen Termlagen der 6s ns $^3S_1$ Zustände gelisteten A(6s ns $^3S_1$)-Faktoren sind für das Isotop ^{137}Ba in Figur 24 aufgetragen. Die herausragende Eigenschaft der Figur ist der kleine A(6s ns $^3S_1$)-Faktor der Zustände mit den Hauptquantenzahlen n = 15, 19 und n = 20. Diese Verkleinerung wird durch die Beimischung der bei E = 41,019.54 cm^{-1} und E = 41,570.34 cm^{-1} /38/ liegenden doppelt angeregten Zustände 5d 7d $^3S_1$ und 5d 7d $^1P_1$ verursacht. Durch die Störung wird der 6s-Charakter der 6s ns $^3S_1$ Zustände und damit die Spindichte des ungepaarten 6s-Elektrons am Kernort reduziert. Das Resultat ist eine im Vergleich zum reinen 6s ns $^3S_1$ Zustand geringere Aufspaltung, die zur quantitativen Bestimmung der Mischungskoeffizienten verwendet werden kann. Die Wellenfunktion des 6s 15s $^3S_1$ Zustandes ist durch den Ausdruck

$$|6s\ 15s\ ^3S_1\rangle = \beta\,|\overline{6s\ 15s\ ^3S_1}\rangle + (1-\beta^2)^{1/2}|\overline{5d\ 7d\ J=1}\rangle \qquad (29)$$

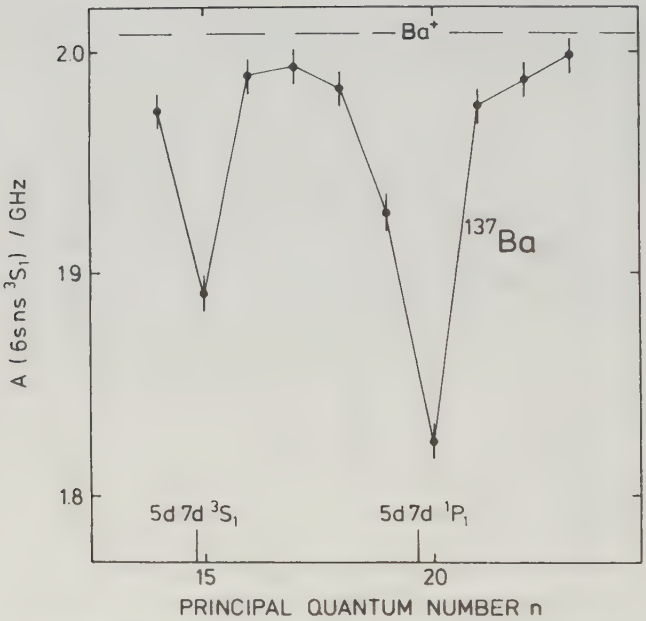
gegeben, wobei die horizontalen Striche wieder die exakt SL-gekoppelten Basisvektoren kennzeichnen. Für die Berechnung der Mischungskoeffizienten wurde der A-Faktor eines reinen 6s ns $^3S_1$ Zustandes dem des einfach geladenen Ba^+-Ions A(Ba^+) = 2.008 GHz /40/ gleichgesetzt. Ein Vergleich der A(6s ns $^3S_1$)-Faktoren der ungestörten Zustände mit dem in Figur 24 eingezeichneten Wert für das Ba^+-Ion rechtfertigt diese Näherung, denn die Abweichungen bewegen sich in der Größenordnung von 10 MHz. Diese Differenzen zur Aufspaltung des freien Ions können durch geringe Beimischungen der 5d 7d Konfiguration oder die Abschirmung des äußeren ns-Elektrons verursacht werden. Der Quotient

$6s\,ns\ ^3S_1$	$\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{137-138}(NME)$			$\delta\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{135-138}(NME)$		
	$F_f = 5/2$	$F_f = 3/2$	$F_f = 1/2$	$F_f = 5/2$	$F_f = 3/2$	$F_f = 1/2$
n = 14	2816	-2098	-5032	2486	-1910	-4532
15	2735	-2029	-4829	2411	-1844	-4351
16	2878	-2142	-5074	2536	-1946	-4569
17	2886	-2174	-5082	2543	-1972	-4577
18	2868	-2091	-5065	2529	-1905	-4560
19	2784	-2085	-4924	2455	-1894	-4442
20	2664	-2048	-4640	2345	-1851	-4178
21	2863	-2207	-5033	2516	-1992	-4529
22	2883	-2261	-5083	2540	-2042	-4579
23	2894	-2294	-5090	2547	-2061	-4585
30	2880	-2547	-5087	2539	-2272	-4583
31	2885	-2587	-5087	2543	-2307	-4582
32	2875	-2623	-5084	2533	-2336	-4585

Tabelle 9 Frequenzabstände (in MHz) der Hyperfeinkomponenten F_f der Isotope $^{135,137}Ba$ vom ^{138}Ba für die $6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,ns\ ^3S_1$ Übergänge. Diese Abstände folgen aus Tabelle 8 unter Zuhilfenahme von Gleichung 15. Die Übergangsfrequenzen $\omega_2(F_f)$ der ungeraden Isotope beziehen sich auf den Schwerpunkt (c.g.) der Hyperfeinstruktur des Zwischenzustandes (Abschnitt 2.2.4).

6s ns $^3S_1$	λ_2/nm	Energie/cm^{-1}	A^{137}/MHz	A^{135}/MHz	$\delta\omega_2^{A-138}/2\pi - \delta\nu_2^{A-138}$(NME)	
					A = 136	A = 134
n = 14	438.416	40,869.7	1962	1755	-62	-71
15	434.372	41,082.22	1891	1691	-57	-69
16	431.489	41,235.82	1988	1776	-61	-74
17	429.260	41,356.21	1992	1780	-63	-70
18	427.515	41,451.23	1983	1772	-64	-70
19	426.133	41,527.12	1927	1724	-60	-70
20	424.945	41,592.68	1826	1631	-53	-65
21	424.043	41,642.76	1974	1761	-66	-76
22	423.273	41,685.66	1992	1780	-62	-74
23	422.630	41,721.93	1996	1783	-65	-74
30	420.013	41,869.04	1992	1781	-65	-75
31	419.800	41,881.15	1993	1781	-65	-72
32	419.608	41,892.03	1990	1780	-65	-72

Tabelle 10 Isotopieverschiebungen der geraden Isotope in den 6s 6p $^1P_1$ → 6s ns $^3S_1$ Übergängen. Der für die ungeraden Isotope angegebene A-Faktor der 6s ns $^3S_1$ Zustände wurde aus dem Abstand der F_f = 1/2 und F_f = 5/2 Hyperfeinlinien berechnet. Die Meßgenauigkeit ist ±10 MHz für die A-Faktoren und ±5 MHz für die Isotopieverschiebungen der geraden Isotope. Die Termlagen sind Referenz /38/ entnommen.



Figur 24 Hyperfeinaufspaltungsfaktor A der 6s ns $^3S_1$ Rydbergzustände für das Isotop ^{137}Ba. Zum Vergleich ist der Aufspaltungsfaktor des Ba^+-Ions eingezeichnet.

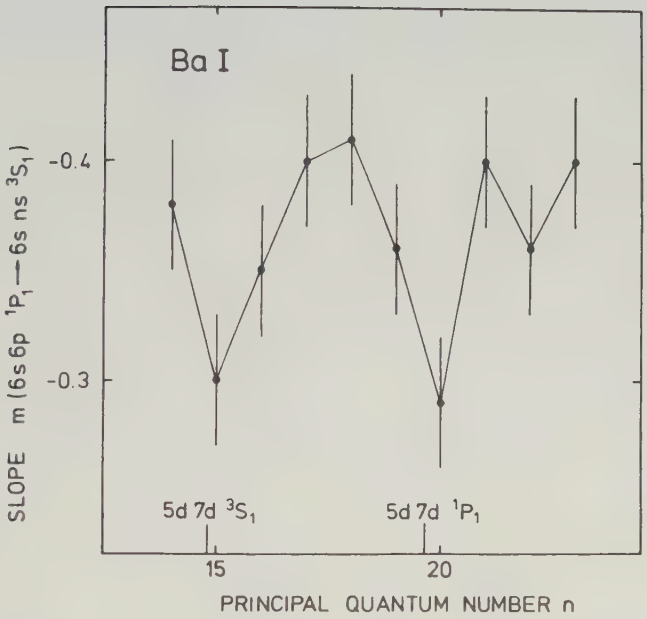
aus dem experimentell bestimmten A(6s ns $^3S_1$)-Faktor der Zustände mit den Hauptquantenzahlen n = 15, 19 und n = 20 und dem A-Faktor des Ba^+-Ions liefert für die Mischungskoeffizienten

$$\beta^2_{6s\ 15s\ ^3S_1} = A(6s\ 15s\ ^3S_1)/A(Ba^+) = 0.94(1)$$

$$\beta^2_{6s\ 19s\ ^3S_1} = A(6s\ 19s\ ^3S_1)/A(Ba^+) = 0.96(1)$$

$$\beta^2_{6s\ 20s\ ^3S_1} = A(6s\ 20s\ ^3S_1)/A(Ba^+) = 0.91(1) \quad .$$

Bei der Ableitung dieser Koeffizienten, die in sehr guter Übereinstimmung mit einer später durchgeführten MQDT der 6s ns $^3S_1$ Serie sind /39/, wurde die



Figur 25 Steigung m(6s ns $^3S_1$) der King-Geraden. Die Steigungen ergeben sich aus dem Vergleich der modifizierten Isotopieverschiebungen ξ(6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 6s ns $^3S_1$) der geraden Isotope mit denen der Ba^+-Resonanzlinie ξ(6s $^2S_{1/2} \rightarrow$ 6p $^2P_{1/2}$).

Core-Polarisation der reinen $|\overline{5d\ 7d\ ^3S_1}\rangle$ und $|\overline{5d\ 7d\ ^1P_1}\rangle$ Zustände vernachlässigt. Diese Näherung wird aus der Tatsache, daß für doppelt angeregte Konfigurationen Aufspaltungen von etwa 30 MHz beobachtet wurden, abgeleitet. Multipliziert mit der kleinen Beimischung $(1-\beta^2) \leq 0.1$ ergeben sich Beiträge von 3 MHz, die im Vergleich zur Aufspaltung $A(Ba^+) = 2.008$ GHz des Ions keine Rolle spielen.

Aus den Isotopieverschiebungen der geraden Isotope lassen sich die Mischungskoeffizienten β^2 ebenfalls ableiten. Wie im letzten Abschnitt beschrieben wurde, müssen zu diesem Zweck die modifizierten Isotopieverschiebungen $\xi(6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ ns\ ^3S_1)$ mit denen der Ba^+-Resonanzlinie verglichen werden. Die Steigungen $m(6s\ ns\ ^3S_1)$ der sich aus diesem Vergleich ergebenden King-Geraden sind in Figur 25 dargestellt. Die Figuren 24 und 25 zeigen beide den durch die Beimischung doppelt angeregter Zustände reduzierten 6s Charakter der Zustände mit n = 15, 19 und n = 20. Die Isotopieverschiebungen zwischen den geraden Isotopen liegen bei etwa 100 MHz, während die Hyperfeinstrukturaufspaltungen durch A-Faktoren, die einen Wert von 2 GHz haben, beschrieben werden. Daher ist der Einfluß der Störungen auf die Isotopieverschiebung geringer, so daß sich bei der Berechnung der Mischungskoeffizienten aus der Steigung im King-Diagramm größere Unsicherheiten ergeben. Unter Verwendung von Gleichung 28 folgt für den 6s 20s $^3S_1$ Zustand

$$\beta^2_{6s\ 20s\ ^3S_1} = 0.90(5) \quad ,$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung berechneten Wert.

3.3 Hyperfeininduzierte Mischungen der 6s ns $^{1,3}S$ Serien

Im Gegensatz zu den geraden Barium-Isotopen, für die die 6s ns $^1S_0$ und 6s ns $^3S_1$ Zustände orthogonal sind, kommmt es bei den ungeraden Isotopen $^{135,138}Ba$, die den Kernspin I = 3/2 besitzen, zu einer durch die Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufenen Singulett-Triplett-Mischung. Solche hyperfeininduzierten Mischungen wurden zum ersten Mal 1932 bei der Untersuchung der 6s 6d $^1D_2$ und 6s 6d $^3D_1$ Zustände im Quecksilber beobachtet /41,42/. Der Energieabstand dieser beiden Niveaus ist in der gleichen Größenordnung wie die Hyperfeinkopplungskonstante des 6s-Elektrons, so daß drastische Abweichungen von der Landé'schen Intervallregel und Schwerpunktsverschiebungen für die beiden ungeraden Isotope $^{199,201}Hg$ auftreten. Systematische Untersuchungen dieses Effektes als Funktion der Hauptquantenzahl n wurden im Strontium /43/ für die 5s ns $^1S_0$ Serie durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Verschiebungen der F_f = I = 3/2 Komponenten der Isotope $^{135,137}Ba$ in der 6s ns $^1S_0$ und der 6s ns $^3S_1$ Serie gemessen worden. Die Verschiebungen der F_f = 3/2 Komponenten in diesen beiden Serien sollten dieselben Beträge, aber verschiedene Vorzeichen haben /44/. Betrachtet man diese Verschiebung in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n, so konvergiert die F_f = 3/2 Komponente der $^1S_0$ Serie gegen den ionischen Zustand F_{Ion} = 2, während die F_f = 3/2 Komponente der $^3S_1$ Serie in den Zustand F_{Ion} = 1 übergeht /37/. Abweichungen von diesem spiegelbildlichen Verhalten wurde in der Nähe doppelt angeregter Zustände, die die 6s ns Rydbergserien stören, beobachtet. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß aus den hyperfeininduzierten Verschiebungen der ungeraden Isotope die Beimischungen doppelt angeregter Konfigurationen in die 6s ns Serien quantitativ bestimmt werden können, die Analyse der durch die Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufenen Effekte also die Wellenfunktionen der geraden Isotope liefert.

Für die ungeraden Isotope muß die Wechselwirkung des 6s-Elektrons mit dem Kernmoment berücksichtigt werden, während der Beitrag des Rydbergelektrons vernachlässigt werden kann (Abschnitt 3.2). Der Hamiltonoperator ist durch

$$H_{hf} = a_{6s}\ \vec{s}_1\ \vec{I} \qquad (30)$$

gegeben, wobei a_{6s} die Hyperfeinkopplungskonstante des Ba^+-Ions, $\vec{s}_1$ den Elektronenspin des 6s-Elektrons und $\vec{I}$ den Kernspin bedeuten. Die Berechnung der Matrixelemente

$$\overline{\langle 6s\,ns\,S'\,L'\,I\,J'\,F\,M_F \mid a_{6s}\ \vec{s}_1\ \vec{I} \mid 6s\,ns\,S\,L\,I\,J\,F\,M_F \rangle}$$

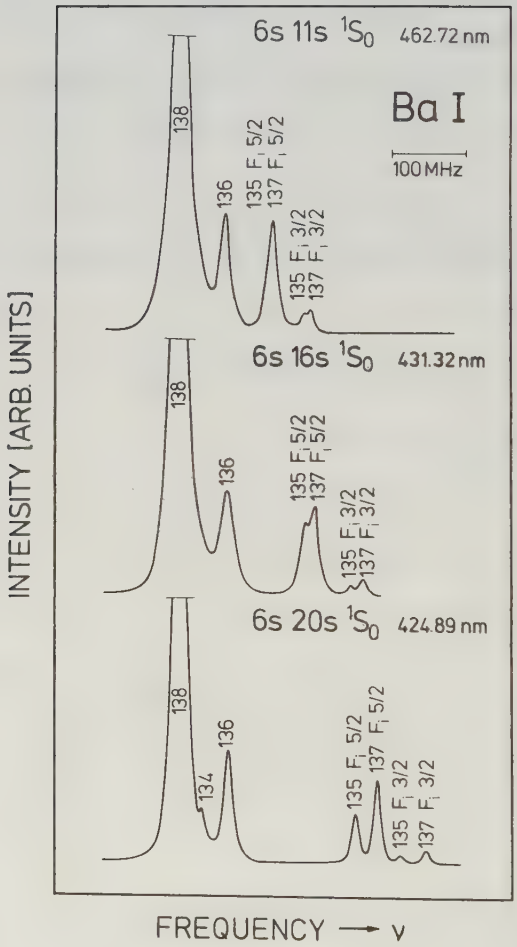
liefert die Gleichung

$$\begin{vmatrix} -\frac{\Delta E_{SI}}{2} + \frac{a_{6s}}{2} I - E_F & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\Delta E_{SI}}{2} - \frac{a_{6s}}{2}(I+1) - E_F & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\Delta E_{SI}}{2} - \frac{a_{6s}}{2} - E_F & \frac{a_{6s}}{2}\sqrt{I(I+1)} \\ 0 & 0 & \frac{a_{6s}}{2}\sqrt{I(I+1)} & \frac{\Delta E_{SI}}{2} - E_F \end{vmatrix} = 0 \qquad (31)$$

Die Zeilen und Spalten sind in der Reihenfolge der Basisvektoren $|\overline{^3S_1, F = I+1}\rangle$, $|\overline{^3S_1, F = I-1}\rangle$, $|\overline{^3S_1, F = I}\rangle$ und $|\overline{^1S_0, F = I}\rangle$ angeordnet. Als Nullpunkt wurde die Energie

$$\Delta E_{SI}/2 = \{E(6s\,ns\ ^1S_0) - E(6s\,ns\ ^3S_1)\}/2$$

gewählt, wobei ΔE_{SI} der Energieabstand zwischen den $^1S_0$ und $^3S_1$ Feinstrukturtermen bedeutet. Für die geraden Isotope, die keinen Kernspin besitzen, hat



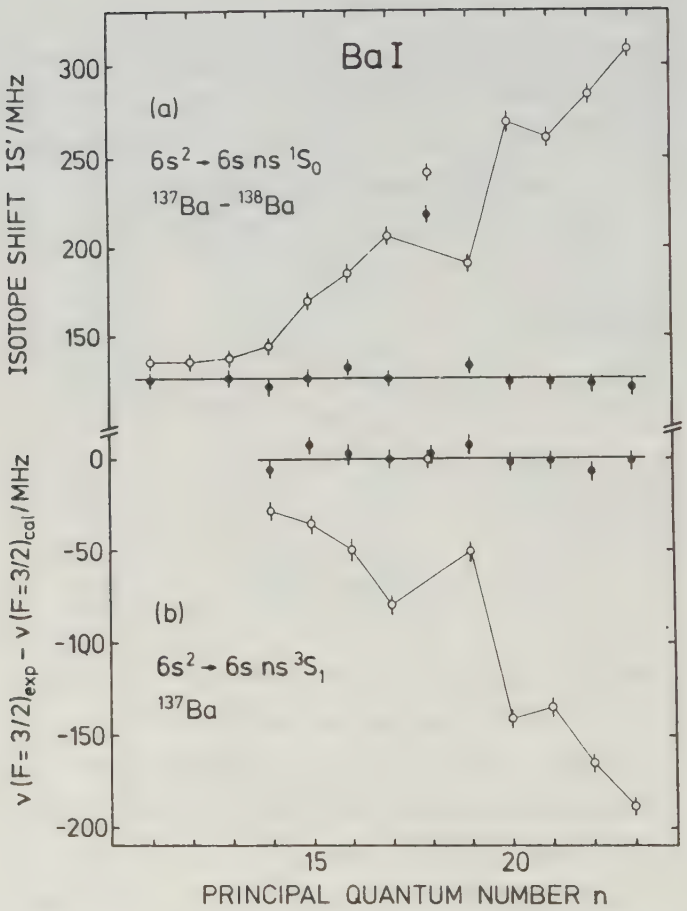
Figur 26 Mit der optisch-optischen Doppelresonanz gemessene Spektren der 6s ns $^1S_0$ Serie. Die Wellenlänge des entsprechenden zweiten Schrittes der $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ ns\ ^1S_0$ Kaskade ist im Bild angegeben. Die Hyperfeinlinien sind mit den Drehimpulsquantenzahlen F_i des Zwischenzustandes bezeichnet.

die Matrix (Gleichung 31) Diagonalform, die Energieeigenwerte entsprechen den experimentell bestimmten Feinstrukturaufspaltungen ΔE_{ST}. Da für die ungeraden Isotope (I = 3/2) der Gesamtdrehimpuls F eine Erhaltungsgröße ist, gibt es nur zwischen den Zuständen $|^3S_1, F = I\rangle$ und $|^1S_0, F = I\rangle$ nicht verschwindende Außerdiagonalelemente. Gleichung 31 hat die Lösungen

$$
\begin{aligned}
E_{F=I+1} &= -\frac{\Delta E_{ST}}{2} + \frac{a_{6s}}{2} I \quad , \\
E_{F=I-1} &= -\frac{\Delta E_{ST}}{2} - \frac{a_{6s}}{2} (I+1) \quad , \\
E^{(-)}_{F=I} &= -\frac{a_{6s}}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{a_{6s}^2 (I+1/2)^2 + a_{6s}\Delta E_{ST} + \Delta E_{ST}^2} \quad , \\
E^{(+)}_{F=I} &= -\frac{a_{6s}}{4} + \frac{1}{2}\sqrt{a_{6s}^2 (I+1/2)^2 + a_{6s}\Delta E_{ST} + \Delta E_{ST}^2} \quad ,
\end{aligned}
\tag{32}
$$

wobei $E_{F=I+1}$ und $E_{F=I-1}$ die Energielagen der F=I+1 und F=I-1 Hyperfeinkomponeneten des $^3S_1$ Zustandes sind. Ist der Energieabstand der Feinstrukturterme $\Delta E_{ST} >> a_{6s}$, so daß die Hyperfeinwechselwirkung als kleine Störung betrachtet werden kann, entsprechen die Eigenwerte $E^{(-)}_{F=I}$ und $E^{(+)}_{F=I}$ den F=I Komponenten der $^3S_1$ und $^1S_0$ Zustände. Werden dagegen die Energieabstände ΔE_{ST} und a_{6s} vergleichbar, so unterscheiden sich die Wellenfunktionen der ungeraden und geraden Isotope drastisch, eine Zuordnung der F=I Hyperfeinkomponenten zu den Feinstrukturtermen $^1S_0$ und $^3S_1$ der geraden Isotope ist nicht mehr sinnvoll. Aus den in den Gleichungen 32 angegebenen Lösungen geht hervor, daß die hyperfeininduzierte Verschiebung in den beiden Serien für ungestörte Zustände denselben Betrag und unterschiedliches Vorzeichen haben.

In Figur 26 sind die für die Hauptquantenzahlen n = 11, 16 und 20 Spektren der 6s ns $^1S_0$ Serie gezeigt. Die Signale sind mit den Massenzahlen der



Figur 27 a) Isotopieverschiebung zwischen den Isotopen ^{137}Ba und ^{138}Ba für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ ns\ ^1S_0$ Serie. Der normale Masseneffekt $\delta\nu$(NME) wurde bereits abgezogen. b) Verschiebung der $F_f = 3/2$ Komponente des Isotopes ^{137}Ba von der durch die Landé'sche Intervallregel vorhergesagten Position. Offene Symbole charakterisieren experimentelle Daten, ausgefüllte Kreise sind die um die hyperfeininduzierten Isotopieverschiebungen korrigierten Werte.

entsprechenden Barium-Isotope bezeichnet, im Fall der ungeraden Isotope sind außerdem die Drehimpulse F_i des 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustandes angegeben. Deutlich erkennbar ist die mit steigender Hauptquantenzahl n zunehmende Verschiebung der $F_f = 3/2$ Hyperfeinlinien der Isotope ^{135}Ba und ^{137}Ba. Die Hyperfeinwechselwirkung wird im wesentlichen vom 6s-Elektron verursacht und ist daher von der Hauptquantenzahl n unabhängig. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ΔE_{ST} nimmt dagegen mit $\nu^3 = (n-\delta)^3$ ab, so daß die Verschiebung der $F_f = 3/2$ Komponenten, die durch den Quotienten $a_{6s}/\Delta E_{ST}$ bestimmt wird, mit steigendem n zunimmt. In der 6s ns $^1S_0$ Serie gibt es wegen des verschwindenden Hüllendrehimpulses J = 0 keine Hyperfeinstrukturaufspaltung, die hyperfeininduzierten Effekte führen damit zur Änderung der Isotopieverschiebungen zwischen den geraden und ungeraden Isotopen (Fig. 26). Bei den 6s ns $^3S_1$ Zuständen hat die hyperfeininduzierte Mischung, die nur die $F_f = 3/2$ Komponente betrifft, eine Abweichung von der Landé'schen Intervallregel zur Folge. Um die Verschiebungen in den beiden 6s ns Serien vergleichen zu können, ist in Figur 27a die Isotopieverschiebung zwischen ^{138}Ba und ^{137}Ba für die Übergänge $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ ns\ ^1S_0$ und in Figur 27b die Abweichung von der durch die Intervallregel vorhergesagten Position der $F_f = 3/2$ Komponenten für die 6s ns $^3S_1$ Serie aufgetragen. Die Meßwerte sind durch offene Kreise gekennzeichnet und den Tabellen 6 (6s ns $^1S_0$) und 9 (6s ns $^3S_1$) entnommen. Die Isotopieverschiebungen für die in Figur 27a eingetragenen Zwei-Photonen-Übergänge vom $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand in die 6s ns $^1S_0$ Rydbergserie erhält man durch die Addition der Isotopieverschiebung $\delta\omega_1^{137-138}/2\pi - \delta\nu_1^{137-138}(NME)$ zu den in Tabelle 6 angegebenen Werten. Bei der 6s ns $^3S_1$ Serie wurden die Termlagen der $F_f = 1/2$ und $F_f = 5/2$ Komponenten benutzt, um mit Hilfe der Intervallregel die Position der $F_f = 3/2$ Hyperfeinlinie zu berechnen. Die auf diese Weise bestimmte Energie ist der Nullpunkt in Figur 27b. Um die spiegelsymmetrische Verschiebung durch die hyperfeininduzierte Mischung zu ver-

deutlichen, sind die in Figur 27 eingezeichneten Meßwerte durch Linien verbunden. Ausgenommen wurden die beiden 6s 18s Zustände, denn hier sind durch die Konfigurationswechselwirkung mit dem 5d 7d $^3P_0$ Störer die hyperfeininduzierten Verschiebungen für das $^3S_1$ und $^1S_0$ Niveau verschieden. Neben der 6s 18s Konfiguration muß auch die 6s 20s Konfiguration, die mit dem 5d 7d $^1P_1$ Zustand wechselwirkt, gesondert behandelt werden. Bei den Zuständen mit $n \neq 18$ und $n \neq 20$ wurde die Korrektur der hyperfeininduzierten Mischung nach Gleichung 32 vorgenommen, das Ergebnis sind die in Figur 27 in Form von ausgefüllten Kreisen dargestellten Werte. Für die 6s 18s und 6s 20 s Konfigurationen müssen, wie oben erwähnt, die Einflüsse der 5d 7d $^3P_0$ und 5d 7d $^1P_1$ Zustände berücksichtigt werden. Mit den Wellenfunktionen

$$|6s\ 18s\ ^1S_0\rangle = \alpha|\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}\rangle - (1-\alpha^2)^{1/2}|\overline{5d\ 7d\ ^3P_0}\rangle \quad ,$$

$$|5d\ 7d\ ^3P_0\rangle = (1-\alpha^2)^{1/2}|\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}\rangle + \alpha\,|\overline{5d\ 7d\ ^3P_0}\rangle \quad , \tag{33}$$

und

$$|6s\ 18s\ ^3S_1\rangle = |\overline{6s\ 18s\ ^3S_1}\rangle \quad ,$$

wobei die exakt SL-gekoppelten Basisvektoren durch einen horizontalen Strich gekennzeichnet sind, folgt Gleichung 34

$$\begin{vmatrix} -\frac{\Delta E_{ST}}{2} - \frac{a_{6s}}{2} - E_f & \frac{a_{6s}}{2}\sqrt{I(I+1)}\,\alpha & \frac{a_{6s}}{2}\sqrt{I(I+1)}\sqrt{(1-\alpha^2)} \\ \frac{a_{6s}}{2}\sqrt{I(I+1)}\,\alpha & \frac{\Delta E_{ST}}{2} - E_f & 0 \\ \frac{a_{6s}}{2}\sqrt{I(I+1)}\sqrt{(1-\alpha^2)} & 0 & \Delta E_{PT} - \frac{\Delta E_{ST}}{2} - E_f \end{vmatrix} = 0 \quad .$$

Die Zeilen und Spalten sind in der Reihenfolge $|\overline{6s\ 18s\ ^3S_1}, F=I\rangle$, $|\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}, F=I\rangle$ und $|\overline{5d\ 7d\ ^3P_0}, F=I\rangle$ angeordnet. Als Energienullpunkt wurde $\Delta E_{ST}/2$ gewählt. Der Abstand zwischen dem 5d 7d $^3P_0$ Störer oder Perturber und dem 6s 18s $^3S_1$ Niveau ist mit ΔE_{PT} bezeichnet. Das 5d- und 7d-Elektron liefert durch die Polarisation des Cores nur indirekte Beiträge zur Hyperfeinstrukturaufspaltung, die gegenüber der Wechselwirkung des 6s-Elektrons mit dem Kernmoment vernachlässigt werden können (vergl. Abschnitt 3.2). Die Störungsrechnung liefert als Lösung der Gleichung 34 die Energieeigenwerte

$$
\begin{aligned}
E_{F=I}(^3S_1) &= -\frac{\Delta E_{ST}}{2} - \frac{a_{6s}}{2} - \frac{a_{6s}^2\, I(I+1)}{4}\left(\frac{\alpha^2}{\Delta E_{ST}} + \frac{1-\alpha^2}{\Delta E_{PT}}\right), \\
E_{F=I}(^1S_0) &= +\frac{\Delta E_{ST}}{2} + \frac{a_{6s}^2\, I(I+1)}{4\,\Delta E_{ST}}\,\alpha^2 \qquad , \qquad (35) \\
E_{F=I}(^3P_0) &= -\frac{\Delta E_{ST}}{2} + \Delta E_{PT} + \frac{a_{6s}^2\, I(I+1)}{4\,\Delta E_{PT}}\,(1-\alpha^2) \qquad .
\end{aligned}
$$

Bei der Hauptquantenzahl n=20 kommt es zu der Wechselwirkung der $^3S_1$ Serie mit dem 5d 7d $^1P_1$ Perturber. Durch die hyperfeininduzierte Mischung wird auch die $F_f = 3/2$ Komponente des 6s 20s $^1S_0$ Zustandes beeinflußt. Ausgehend von den Wellenfunktionen

$$
\begin{aligned}
|6s\ 20s\ ^1S_0\rangle &= |\overline{6s\ 20s\ ^1S_0}\rangle \\
|6s\ 20s\ ^3S_1\rangle &= \beta\,|\overline{6s\ 20s\ ^3S_1}\rangle - (1-\beta^2)^{1/2}|\overline{5d\ 7d\ ^1P_1}\rangle \qquad (36) \\
|5d\ 7d\ ^1P_1\rangle &= (1-\beta^2)^{1/2}|\overline{6s\ 20s\ ^3S_1}\rangle + \beta|\overline{5d\ 7d\ ^1P_1}\rangle
\end{aligned}
$$

folgt analog zu der oben skizzierten Ableitung

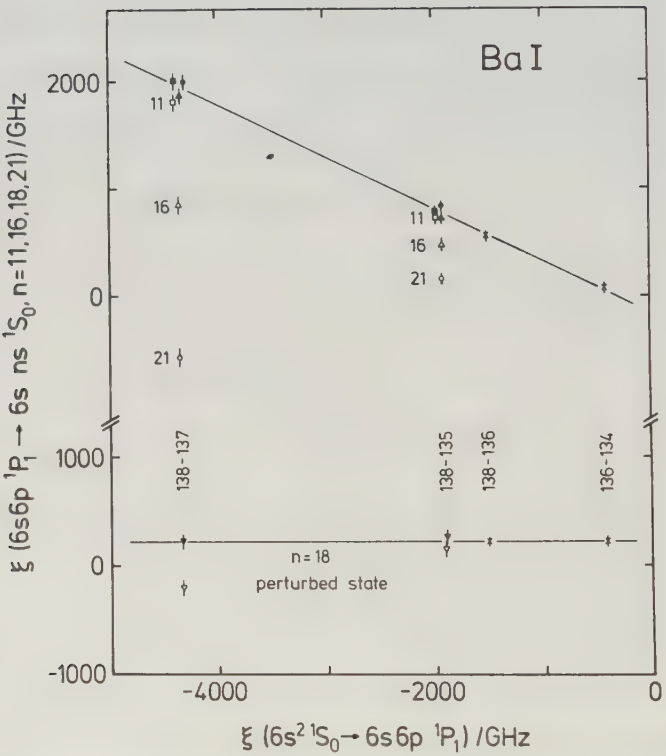
$$
E_{F=I}(^3S_1) = -\frac{\Delta E_{ST}}{2} - \frac{a_{6s}}{2} - \frac{a_{6s}^2\, I(I+1)}{4\,\Delta E_{ST}}\,\beta^2 \qquad ,
$$

$$E_{F=I}(^1S_0) = +\frac{\Delta E_{ST}}{2} + \frac{a_{6s}^2\, I(I+1)}{4}\left(\frac{\beta^2}{\Delta E_{ST}} + \frac{1-\beta^2}{\Delta E_{ST} - \Delta E_{PT}}\right), \qquad (37)$$

$$E_{F=I}(^1P_1) = -\frac{\Delta E_{ST}}{2} + \Delta E_{PT} - \frac{a_{6s}^2\, I(I+1)}{4}\,\frac{1-\beta^2}{\Delta E_{ST} - \Delta E_{PT}}\,.$$

Aus den in Gleichung 35 angegebenen Lösungen folgt, daß die hyperfeininduzierten Isotopieverschiebungen der 6s 18s $^1S_0$ und 5d 7d $^3P_0$ Zustände ein direktes Maß für den $|\overline{6s\ 18s\ ^1S_0}>$ Charakter α^2 und $(1-\alpha^2)$ dieser beiden Zustände ist. Die $F_f = 3/2$ Komponente des 6s 18s $^3S_1$ Niveaus wird von beiden J = 0 Zuständen beeinflußt, wobei die jeweilige Verschiebung proportional zum totalen 6s-Charakter und umgekehrt proportional zum Energieabstand des entsprechenden Zustandes ist. Setzt man den in Abschnitt 3.1 aus den Isotopieverschiebungen der geraden Isotope im 6s 18s $^1S_0$ Zustand abgeleiteten totolen 6s-Anteil $\alpha^2 = 0.67$ und die Energieabstände $\Delta E_{ST} = 496.7$ GHz und $\Delta E_{PT} = -300.1$ GHz /36,38/ in Gleichung 35 ein, so folgen Verschiebungen von -6 MHz für die $F_f = 3/2$ Komponente des 6s 18s $^3S_1$ und +21 MHz für das entsprechende Hyperfeinniveau des 6s 18s $^1S_0$ Zustandes. Die Einflüsse auf den 6s 18s $^3S_1$ Zustand kompensieren sich nahezu, so daß im Gegensatz zu den anderen Zuständen der 6s ns $^3S_1$ Serie keine Abweichung von der Intervallregel beobachtet wurde (Fig. 27b).

Gleichung 37 beschreibt die Wechselwirkung der beiden 6s ns Serien mit einem doppelt angeregten Zustand mit dem Drehimpuls J = 1. Wie erwartet, ist die Verschiebung des 6s 20s $^1S_0$ Zustandes die Summe der Beiträge des $^3S_1$ und $^1P_1$ Zustandes, während die Verschiebung in den $^3S_1$ und $^1P_1$ Zuständen proportional zum jeweiligen 6s-Charakter β^2 oder $(1-\beta^2)$ ist. Um zu den um die Hyperfeinwechselwirkung korrigierten Werten, die in Figur 27 durch ausgefüllte Kreise dargestellt sind, zu kommen, wurde für die 6s 20s Konfiguration Gleichung 37 verwendet. Der Entwicklungskoeffizient $\beta^2 = 0.9$ wurde im vorhergehenden Abschnitt aus der gesamten Hyperfeinstrukturaufspaltung des 6s 20s $^3S_1$ Niveaus bestimmt.



Figur 28 King-Diagramm der 6s ns $^1S_0$ Zustände für n = 11, 16, 18 und 20. Offene Symbole repräsentieren experimentelle Isotopieverschiebungen (vergleiche mit Fig. 27a). Ausgefüllte Zeichen charakterisieren die um die hyperfeininduzierten Verschiebungen korrigierten Daten. Im Gegensatz zu den Figuren 20 und 21 wurden hier die Isotopieverschiebungen der Ba-Resonanzlinie /33,49/ als Referenz verwendet.

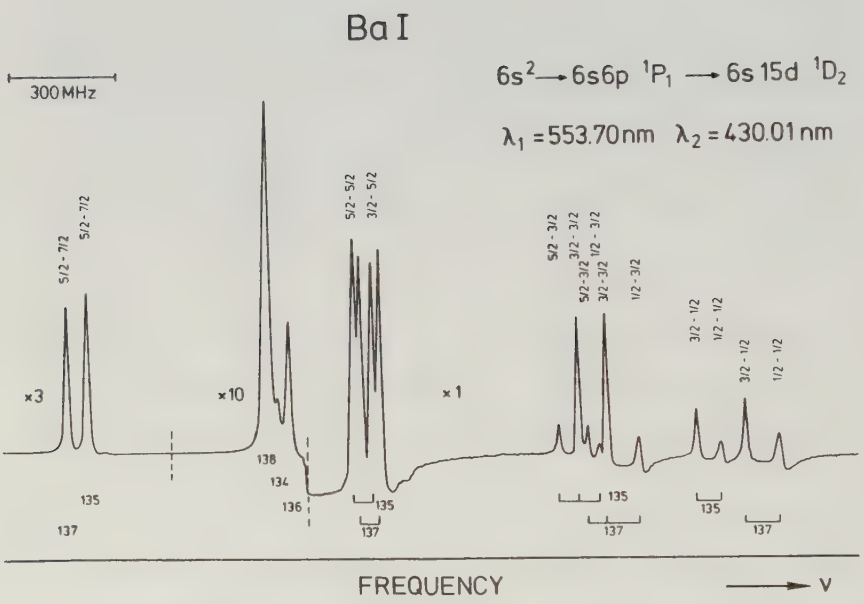
Nach der Korrektur der hyperfeininduzierten Verschiebung der 3/2 Komponenten mit Hilfe der Gleichungen 32, 35 und 37 lassen sich die Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s ns $^3S_1$ Serie mit der Landé'schen Intervallregel, die wegen des für eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung verschwindenden Feldgradienten gelten muß, beschreiben (Fig. 27b). In der 6s ns $^1S_0$ Serie ergibt sich nach der Korrektur (Gleichungen 32, 35, 37) die aus der Analyse der Isotopieverschiebungen der geraden Isotope (Abschnitt 3.1) erwartete konstante Isotopieverschiebung zwischen den ungeraden Isotopen ^{135,137}Ba und ^{138}Ba für alle ungestörten Zustände mit $n \geq 11$. Ein zur Landé'schen Intervallregel, die in der 6s ns $^3S_1$ Serie zur Überprüfung der berechneten hyperfeininduzierten Verschiebungen benutzt wurde, analoges Kriterium für die 6s ns $^1S_0$ Zustände ist die Gültigkeit des King-Diagramms (Abschnitt 3.1). Figur 28 zeigt den Vergleich der modifizierten Isotopieverschiebungen ξ der 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 6s ns $^1S_0$ (n = 11, 16, 18, 21) Übergänge mit denen der Ba-Resonanzlinie. In diese Figur sind auch die Werte für die ungeraden Isotope ^{135,137}Ba eingetragen, während die im Abschnitt 3.1 diskutierten King-Diagramme (Fig. 20, Fig. 21) sich auf die geraden Isotope ^{134,136,138}Ba beschränken. Der obere Teil in Figur 28 entspricht den ungestörten 6s ns $^1S_0$ Zuständen (n = 11, 16, 21), im unteren Teil in die King-Gerade des 6s 18s $^1S_0$ Niveaus gezeichnet. Die mit steigender Hauptquantenzahl n größer werdende Abweichung der experimentell ermittelten Isotopieverschiebungen für die ungeraden Isotope, die in der Figur durch offene Symbole gekennzeichnet sind, wird deutlich. Zieht man von den experimentell ermittelten Werten die nach den Gleichungen 32, 35 oder 37 berechneten hyperfeininduzierten Verschiebungen ab, so ergeben sich die in Figur 28 durch ausgefüllte Symbole charakterisierten korrigierten Isotopieverschiebungen. Die auf diese Weise erhaltenen Punkte für die Isotope ^{135,137}Ba liegen auf der von den geraden Isotopen ^{134,136}Ba vorgegebenen

King-Geraden.

Die in den beiden 6s ns Serien beobachteten Verschiebungen der $F_f = 3/2$ Komponenten der beiden ungeraden Isotope $^{135,137}Ba$ von den erwarteten Positionen kann vollständig durch die hyperfeininduzierte Wechselwirkung erklärt werden. Der Einfluß doppelt angeregter Zustände auf die hyperfeininduzierte Verschiebung erlaubt die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten der für die geraden Isotope geltenden Wellenfunktionen, die mit den vorher aus den Isotopieverschiebungen (Abschnitt 3.1) oder den Hyperfeinstrukturaufspaltungen (Abschnitt 3.2) abgeleiteten Mischungsamplituden übereinstimmen.

3.4 Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung der 6s nd $^{1,3}D_2$ Rydbergserien

Zusätzlich zu den am Beispiel der 6s ns Serien (Abschnitte 3.1, 3.2 und 3.3) diskutierten Wechselwirkungen, die Beimischung doppelt angeregter Konfigurationen in die Rydbergzustände und die hyperfeininduzierten Mischungen, wird in den 6s nd Rydbergserien eine Mischung der $^1D_2$ und $^3D_2$ Zustände für die geraden Barium-Isotope (I=0) beobachtet. Die für die geraden Isotope geltenden Wellenfunktionen sind von denen der ungeraden Isotope verschieden, da bei den ungeraden Isotopen (I=3/2) die Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigt werden muß. Die Ableitung der Wellenfunktionen der geraden Isotope aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung der ungeraden Isotope wird durch die Anwendung des in Gleichung 30 angegebenen Operators H_{hf}, der die Wechselwirkung des 6s-Elektrons mit dem magnetischen Moment des Kernes beschreibt, ermöglicht. Sowohl die Störungen durch doppelt angeregte Zustände als auch die Singulett-Triplett-Mischungen zwischen den 6s nd $^1D_2$ und $^3D_2$ Serien können durch die Messung der Hyperfeinstruktur empfindlich detektiert werden. Im Gegensatz zu den elektronischen g-Faktoren /50,51/ und den Stark-Verschiebungen /52/ erlaubt die Hyperfeinstruktur nicht nur die Bestimmung des Betrages des Singulett-Triplett-Mischungsparameters Ω, sondern auch die Festlegung seines Vorzeichens. Aus den Isotopieverschiebungen /11/ und den Lebensdauern /52,53,54/ der entsprechenden Rydbergzustände kann nur der gesamte 6s-Charakter der Zustände bestimmt werden, da diese Meßgrößen nicht zwischen den Singulett- und Triplett-Anteilen der Wellenfunktion unterscheiden. In der Nähe des doppelt angeregten Zustandes 5d 7d $^1D_2$, der bei der Energie E = 41,841.66 cm^{-1} liegt, wurde eine dispersionsförmige Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung beobachtet.



Figur 29 Doppler-freies Spektrum des 6s 15d $^1D_2$ Rydbergzustandes. Das Spektrum wurde mit der im Abschnitt 2.2.1 beschriebenen optisch-optischen Doppelresonanz gemessen. Die Hyperfeinkomponenten sind mit den Drehimpulsquantenzahlen F_i-F_f des Zwischenzustandes $|i\rangle$ und des Endzustandes $|f\rangle$ bezeichnet. Um die wahren Intensitätsverhältnisse zu erhalten, müssen die Signalamplituden mit den im Bild angegebenen Faktoren multipliziert werden.

Eine Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung in diesem Energiebereich wurde von einer Viel-Kanal-Quantendefekt-Analyse der Termlagen der 6s nd $^{1,3}D_2$ Rydbergzustände /9/ vorhergesagt, ein Vergleich mit den aus der Hyperfeinstruktur bestimmten Mischungsparametern Ω_{exp} zeigt jedoch erhebliche Diskrepanzen. Die großen Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten waren der Anlaß zur Durchführung einer neuen Viel-Kanal-Quantendefekt-Analyse, die im nächsten Abschnitt (Kapitel 3.5) vorgestellt wird. In diesem Abschnitt werden die Messungen der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s nd Zustände und die aus der Analyse dieser Aufspaltungen folgenden Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen diskutiert.

Die Hyperfeinstruktur der 6s nd Rydbergserien wurde mit der optisch-optischen Doppelresonanz gemessen (Abschnitt 2.2.1). Ein typisches Spektrum der 6s nd $^1D_2$ Serie ist in Figur 29 dargestellt. Die Messwerte $\delta\Omega_2^{A-138}(F_i-F_f)/2\pi$, die die Struktur des Zwischenzustandes und die Isotopieverschiebungen der $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1$ und $6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ nd\ ^1D_2$ Übergänge beinhalten, sind in den Tabellen IIa und IIb (Anhang III) zusammengestellt. Die Berechnung der durch die verwendete Messtechnik verursachten zusätzlichen Verschiebungen und Aufspaltungen wurde mit Gleichung 15 vorgenommen. Das Ergebnis, die sich auf ruhende Atome beziehenden Frequenzabstände $\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{A-138}(NME)$ für die $6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ nd\ ^1D_2$ Übergänge, ist in Tabelle 11 gelistet. Außerdem sind in der Tabelle die berechneten Positionen der Hyperfeinkomponenten, die aus der Diagonalisierung des in Gleichung 30 angegebenen Hamiltonoperators H_{hf} folgen, eingetragen. Zur einfacheren Berechnung der Matrixelemente wird der Hamiltonoperator in der Form

$$H = H_0 + H_{hf} = H_0 + a_{6s}\ \vec{s}\ \vec{I}$$

$$= H_0 + \frac{1}{2}\, a_{6s}\ \vec{S}\ \vec{I} + \frac{1}{2}\, a_{6s}\ \vec{\sigma}\ \vec{I} \qquad (38)$$

6s nd $^1D_2$	$6\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi - 6\nu_2^{137-138}$(NME)				$6\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi - 6\nu_2^{135-138}$(NME)			
n	7/2	5/2	3/2	1/2	7/2	5/2	3/2	1/2
10	984	-	-1101	-1615	854	-	-1009	-1472
	986	*-228*	*-1096*	*-1616*	*853*	*-233*	*-1009*	*-1474*
11	-674	25	529	836	-635	-10	439	711
	-710	*6*	*518*	*825*	*-670*	*-29*	*428*	*702*
12	-384	-28	226	379	-379	-58	168	304
	-419	*-34*	*239*	*403*	*-410*	*-66*	*179*	*325*
13	-850	61	713	1104	-795	21	603	952
	-865	*50*	*703*	*1096*	*-810*	*8*	*593*	*944*
14	-1344	13	1075	1748	-1216	-8	939	1531
	-1343	*15*	*1073*	*1747*	*-1221*	*-3*	*937*	*1531*
15	-807	56	677	1048	-761	14	567	901
	-819	*54*	*675*	*1047*	*-770*	*11*	*567*	*900*
16	-841	62	707	1095	-787	17	592	940
	-832	*68*	*711*	*1096*	*-782*	*23*	*598*	*943*
17	-832	122	784	1175	-789	64	658	1010
	-822	*128*	*788*	*1177*	*-779*	*72*	*664*	*1014*
18	-887	125	845	1274	-838	68	715	1098
	-880	*127*	*846*	*1277*	*-831*	*72*	*716*	*1103*
19	-930	179	953	1407	-879	113	807	1215
	-931	*178*	*950*	*1406*	*-879*	*114*	*807*	*1217*
20	-987	205	1028	1526	-930	135	877	1319
	-987	*202*	*1032*	*1522*	*-930*	*136*	*879*	*1320*
21	-1078	265	1186	1723	-1015	181	1023	1508
	-1075	*262*	*1187*	*1731*	*-1013*	*184*	*1016*	*1506*
22	-951	488	1418	1926	-925	365	1213	1679
	-952	*489*	*1410*	*1929*	*-927*	*370*	*1209*	*1683*
23	-1160	521	1599	2219	-1119	399	1379	1939
	-1161	*518*	*1602*	*2216*	*-1114*	*396*	*1381*	*1941*
24	-1263	668	1871	2534	-1222	515	1622	2229
	-1231	*680*	*1874*	*2538*	*-1193*	*533*	*1623*	*2232*
25	-1035	959	2164	2823	-1058	763	1880	2490
	-1039	*961*	*2165*	*2826*	*-1058*	*768*	*1879*	*2492*
26	2160	-686	-2544	-3593	1911	-625	-2292	-3245
	2164	*-687*	*-2543*	*-3597*	*1906*	*-625*	*-2290*	*-3242*
27	971	-152	-951	-1437	831	-177	-889	-1327
	963	*-148*	*-952*	*-1438*	*824*	*-172*	*-891*	*-1327*
28	666	4	-471	-751	545	-52	-476	-728
	686	*2*	*-467*	*-739*	*562*	*-51*	*-473*	*-719*
29	426	155	-31	-136	318	75	-91	-183
	430	*148*	*-32*	*-130*	*324*	*72*	*-90*	*-181*
30	217	217	217	217	199	199	199	199
	-	-	-	-	-	-	-	-
31	230	383	497	572	123	263	373	437
	239	*369*	*496*	*582*	*136*	*257*	*370*	*448*
32	207	464	664	782	96	332	516	627
	207	*461*	*660*	*786*	*100*	*334*	*514*	*619*
35	283	652	987	1213	149	502	802	1004
	306	*631*	*989*	*1235*	*168*	*476*	*800*	*1021*
50	1458	1858	2087	2212	1166	1552	1781	1905
	1460	*1857*	*2088*	*2114*	*1163*	*1553*	*1780*	*1903*

Tabelle 11 Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s nd $^1D_2$ Rydbergzustände. Die Frequenzabstände der Hyperfeinkomponenten F_f der ungeraden Isotope $^{135,138}Ba$ vom Signal des Isotopes ^{138}Ba sind in MHz angegeben. Die erste für jede Hauptquantenzahl n gelistete Zeile bezieht sich auf experimentelle Werte, in den entsprechenden zweiten Zeilen stehen berechnete Frequenzabstände. Die Positionen der Hyperfeinkomponenten wurden mit dem in Gleichung 38 angegebenen Hamiltonoperator und den Wellenfunktionen in Gleichung 40 als Basisvektoren berechnet. Die Anpassung an die experimentellen Werte wurde durch die Variation der Entwicklungskoeffizienten Ω, Λ, und ε vorgenommen. Die gleichzeitige Beschreibung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s nd $^1D_2$, $^3D_2$ und $^3D_1$ Zustände liefert die in Tabelle 12 gelisteten Mischungsparameter. Die Termlagen der 6s nd $^1D_2$ Zustände sind im Anhang III in Tabelle IIc zusammengestellt.

geschrieben, wobei $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ und $\vec{\sigma} = \vec{s}_1 - \vec{s}_2$ bedeuten. Der Index 1 bezieht sich auf das 6s-Elektron und der Index 2 steht für das Rydberg-elektron. Der Operator $\vec{S}\,\vec{I}$ hat nur innerhalb der ^3D Zustände nicht verschwindende Matrixelemente, während $\vec{\sigma}\,\vec{I}$ die Singulett- und Triplett-Feinstrukturkomponenten miteinander verknüpft. Die Anwendung der Drehimpuls-algebra liefert für die Matrixelemente

$$\overline{\langle 6s\ nd\ S'\ L'\ I\ F_f\ M_F|}\ \vec{S}\,\vec{I}\ \overline{|6s\ nd\ S\ L\ I\ F_f\ M_F\rangle}$$

und

$$\overline{\langle 6s\ nd\ S'\ L'\ I\ F_f\ M_F|}\ \vec{\sigma}\,\vec{I}\ \overline{|6s\ nd\ S\ L\ I\ F_f\ M_F\rangle}$$

die folgenden Werte

$$\overline{\langle {}^1D_2\ F_f|}\ \vec{S}\,\vec{I}\ \overline{|{}^1D_2\ F_f\rangle} = 0$$

$$\overline{\langle {}^3D_2\ F_f|}\ \vec{S}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_1\ F_f\rangle} = -\,(1/4)\,\sqrt{3/5}\ a_1$$

$$\overline{\langle {}^1D_2\ F_f|}\ \vec{\sigma}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_1\ F_f\rangle} = \ (1/2\sqrt{10})\ a_1$$

$$\overline{\langle {}^3D_2\ F_f|}\ \vec{S}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_2\ F_f\rangle} = \ (1/12)\ \left(F_f(F_f+1) - I(I+1) - 6\right)$$

$$\overline{\langle {}^1D_2\ F_f|}\ \vec{\sigma}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_2\ F_f\rangle} = -\,(1/2\sqrt{6})\ \left(F_f(F_f+1) - I(I+1) - 6\right) \qquad (39)$$

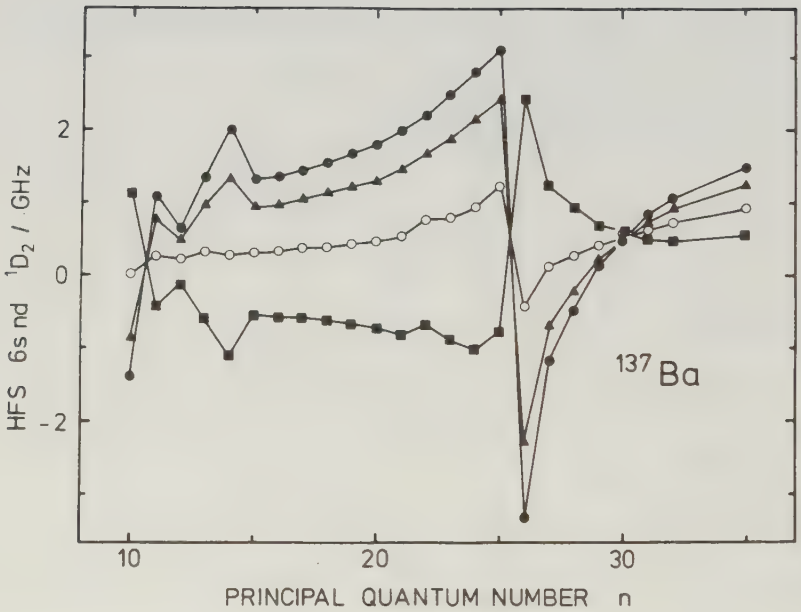
$$\overline{\langle {}^3D_2\ F_f|}\ \vec{S}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_3\ F_f\rangle} = -\,(1/6)\,\sqrt{2/5}\ a_2$$

$$\overline{\langle {}^1D_2\ F_f|}\ \vec{\sigma}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_3\ F_f\rangle} = -\,(1/2\sqrt{15})\ a_2$$

$$\overline{\langle {}^3D_1\ F_f|}\ \vec{S}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_1\ F_f\rangle} = -\,(1/4)\ \left(F_f(F_f+1) - I(I+1) - 2\right)$$

$$\overline{\langle {}^3D_3\ F_f|}\ \vec{S}\,\vec{I}\ \overline{|{}^3D_3\ F_f\rangle} = \ (1/6)\ \left(F_f(F_f+1) - I(I+1) - 12\right)$$

wobei die Abkürzungen



Figur 30 Hyperfeinstruktur der 6s nd $^1D_2$ Rydbergserie als Funktion von n. Die Punkte, Dreiecke, Kreise und Quadrate geben die Positionen der F_f=1/2, F_f=3/2, F_f=5/2 und F_f=7/2 Hyperfeinlinien an. Im Bild ist die Größe $\{\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi + (\omega_1/\omega_2)\,\delta\nu_1^{137-138}\}$, die sich nach Gleichung 15 aus den Messwerten (Tabelle II) ergibt, eingezeichnet.

$$a_1 = \sqrt{(F_f+I+3)\ (I-F_f+2)\ (F_f-I+2)\ (F_f+I-1)}$$

$$a_2 = \sqrt{(F_f+I+4)\ (I-F_f+3)\ (F_f-I+3)\ (F_f+I-2)}$$

verwendet wurden. Die horizontalen Striche charakterisieren exakt SL-gekoppelte Vektoren. Als Basisvektoren für die Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators H werden die Wellenfunktionen der geraden Isotope gewählt.

$$\begin{aligned}
|6s\ nd\ {}^1D_2\rangle &= \Lambda({}^1D_2)\ |\overline{6s\ nd\ {}^1D_2}\rangle + \Omega({}^1D_2)\ |\overline{6s\ nd\ {}^3D_2}\rangle + \varepsilon({}^1D_2)\ |\overline{5d\ \tilde{n}\tilde{\ell}}\ J=2\rangle \\
|6s\ nd\ {}^3D_3\rangle &= \Lambda({}^3D_3)\ |\overline{6s\ nd\ {}^3D_3}\rangle + \varepsilon({}^3D_3)\ |\overline{5d\ \tilde{n}\tilde{\ell}}\ J=3\rangle \\
|6s\ nd\ {}^3D_2\rangle &= \Lambda({}^3D_2)\ |\overline{6s\ nd\ {}^3D_2}\rangle + \Omega({}^3D_2)\ |\overline{6s\ nd\ {}^1D_2}\rangle + \varepsilon({}^3D_2)\ |\overline{5d\ \tilde{n}\tilde{\ell}}\ J=2\rangle \\
|6s\ nd\ {}^3D_1\rangle &= \Lambda({}^3D_1)\ |\overline{6s\ nd\ {}^3D_1}\rangle + \varepsilon({}^3D_1)\ |\overline{5d\ \hat{n}\hat{\ell}}\ J=1\rangle
\end{aligned} \qquad (40)$$

Mit diesen Funktionen als Basis hat der Hamiltonoperator H für die geraden Isotope Diagonalform. In der Hauptdiagonalen treten die Energieabstände der vier Feinstrukturkomponenten, die aus Untersuchungen mit gepulsten Farbstofflasersystemen bekannt sind /9,38,55/, auf. Die für die ungeraden Isotope (I=3/2) zusätzlich auftretenden Terme lassen sich mit diesen Basisvektoren und den in Gleichung 39 angegebenen Matrixelementen leicht berechnen. Da der Gesamtdrehimpuls F_f eine Erhaltungsgröße ist, kann der Operator H in vier zu den Drehimpulsen F_f=7/2, F_f=5/2, F_f=3/2 und F_f=1/2 gehörende Untermatrizen separiert werden. In Referenz /13/ ist als Beispiel die F_f=5/2 Matrix angegeben. Die Außerdiagonalelemente beschreiben die schon am Beispiel der 6s ns Serien (Abschnitt 3.3) diskutierten hyperfeininduzierten Mischungen. Durch die Kopplung der vier 6s nd Feinstrukturterme durch die Hyperfeinwechselwirkung wirkt sich die Beimischung einer doppelt angeregten Konfiguration in

n	$\Omega(^1D_2)$	$\Omega(^3D_2)$	n	$\Omega(^1D_2)$	$\Omega(^3D_2)$
10	-0.20(5)	-	23	0.35(2)	-0.34(2)
11	0.13(3)	-0.13(3)	24	0.44(4)	-0.46(4)
12	0.07(3)	-0.07(3)	25	0.54(4)	-0.49(4)
13	0.17(3)	-0.17(3)	26	-0.51(4)	0.51(4)
14	0.36(5)	-0.55(5)	27	-0.24(4)	0.24(4)
15	0.16(2)	-0.16(2)	28	-0.12(4)	0.12(4)
16	0.17(2)	-0.17(2)	29	-0.05(4)	0.05(4)
17	0.18(2)	-0.17(2)	30	0.00(4)	0.00(4)
18	0.19(2)	-0.19(2)	31	0.03(4)	-0.03(4)
19	0.21(2)	-0.20(2)	32	0.06(4)	-0.06(4)
20	0.23(2)	-0.23(2)	35	0.09(4)	-0.09(4)
21	0.26(2)	-0.25(2)	50	0.20(4)	-0.20(4)
22	0.29(2)	-0.31(2)			

Tabelle 12 Singulett-Triplett-Mischungsparameter Ω der 6s nd $^1D_2$ und $^3D_2$ Rydbergzustände. Die Mischungsamplituden wurden aus den in den Tabellen 11 und 13 gelisteten Daten abgeleitet. Die Fehlergrenzen beinhalten die durch die Analyse der Daten hervorgerufenen Unsicherheiten. Beimischungen doppelt angeregter Zustände wurden beobachtet bei n = 14, 18, 26 und 27, die Entwicklungskoeffizienten sind

$|\varepsilon(6s\ 14d\ ^1D_2)| = 0.55(5)$

$|\varepsilon(6s\ 14d\ ^3D_2)| = 0.32(5)$

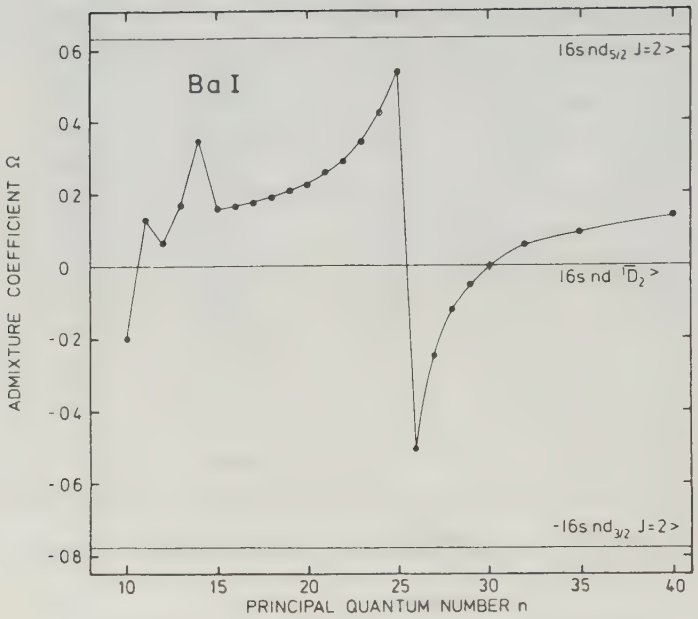
$|\varepsilon(6s\ 18d\ ^3D_1)| = 0.44(5)$

$|\varepsilon(6s\ 26d\ ^1D_2)| = |\varepsilon(6s\ 26d\ ^3D_2)| = 0.30(5)$

$|\varepsilon(6s\ 27d\ ^1D_2)| = |\varepsilon(6s\ 27d\ ^3D_2)| = 0.58(5)$. Die Werte für die Koeffizienten Λ ergeben sich aus der Normierungsbedingung $\Lambda^2 + \Omega^2 + \varepsilon^2 = 1$. Die Beimischungen ε^2 in alle anderen 6s nd Zustände sind kleiner als 1%.

einen der 6s nd Zustände auf die gesamte Konfiguration aus. Die Wechselwirkung mit doppelt angeregten Zuständen wurden durch nicht verschwindende Mischungsamplituden ε berücksichtigt. Ist der Energieabstand des Störzustandes zu der untersuchten Konfiguration vergleichbar mit deren Feinstrukturaufspaltung, so muß ein weiterer Basisvektor für den doppelt angeregten Zustand eingeführt werden. Die Diagonalisierung des Hamiltonoperators liefert die Energieeigenwerte für die verschiedenen Hyperfeinkomponenten. Nach der Addition der Isotopieverschiebung ergeben sich die auf das Isotop ^{138}Ba bezogenen Frequenzabstände. Das Anpassen der auf diese Weise berechneten Positionen an die experimentellen Werte wurde durch die Variation der Entwicklungskoeffizienten Ω, Λ und ε vorgenommen, so daß als Ergebnis die Wellenfunktionen der geraden Isotope folgen. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Positionen der Hyperfeinkomponenten (Tabelle 11) zeigt, das die Werte innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen von ±10 MHz übereinstimmen.

In Figur 30 ist der Verlauf der Hyperfeinstruktur für die 6s nd $^1D_2$ Serie als Funktion der Hauptquantenzahl n aufgetragen. Die im Bild verwendeten Symbole für die verschiedenen Hyperfeinkomponenten sind wesentlich größer als die experimentellen Unsicherheiten, die Darstellung ist für berechnete und gemessene Positionen identisch. Die oben beschriebene Diagonalisierung des Hamiltonoperators H (Gleichung 38) liefert die Mischungskoeffizienten Λ, Ω und ε, die in Tabelle 12 zusammengestellt sind. Das Vorzeichen des größten Entwicklungskoeffizienten Λ wurde zur Festlegung der absoluten Phase der Wellenfunktion positiv gewählt. Da die Hyperfeinstruktur der 6s nd Rydbergzustände unabhängig von der LS-Kopplung der 5d n' ℓ' Störzustände ist, wurden in Gleichung 40 alle 5d n' ℓ' $^{2s+1}L_J$ Feinstrukturterme durch die Vektoren $|$5d n' ℓ' J$>$ ausgedrückt. Außerdem hängt die Hyperfeinstruktur nicht vom Vorzeichen des Entwicklungskoeffizienten ε ab,



Figur 31 Singlett-Triplett-Mischungskoeffizient $\Omega(^1D_2)$. Die Werte für $\Omega(^1D_2)$ sind Tabelle 12 entnommen. Im Bild sind außerdem diejenigen Werte des Mischungsparameters $\Omega(^1D_2)$ eingezeichnet, die den exakt jj-gekoppelten Vektoren $|d_{5/2}>$ und $-|d_{3/2}>$ entsprechen.

so daß in Tabelle 12 nur die Beträge angegeben sind. Der Singulett-Triplett-Mischungsparameter $\Omega(^1D_2)$ ist in Figur 31 graphisch dargestellt. Der Einfluß lokalisierter Störungen bei n = 10 und 14 durch die Zustände 5d 8s $^3D_2$ und 5d 7d $^3F_2$ ist deutlich zu erkennen. Die wesentliche Eigenschaft der Singulett-Triplett-Mischung ist die einer Dispersionskurve ähnliche Resonanz, die in der Nähe des doppelt angeregten 5d 7d $^1D_2$ Zustandes auftritt. Diese Resonanz wird durch die Streuung des Rydbergelektrons am Ionenrumpf, der durch die Beimischung des 5d-Elektrons angeregt ist, hervorgerufen. Die Streuung des Rydbergelektrons am 6s-Grundzustand des Ions führt auch in Abwesenheit des 5d 7d $^1D_2$ Störzustandes zu einer Spin-Bahn-Wechselwirkung, die eine von der Hauptquantenzahl n unabhängige Mischung zur Folge hat. Der im Barium beobachtete konstante Untergrund $\Omega_o(^1D_2) = 0.16(2)$ führt zu dem Ansatz

$$\Omega(ms\ n\ell) = \Omega_R(ms\ n\ell) + \Omega_o(ms\ n\ell) \quad (m = 4/59/, m = 5/4/) , \qquad (41)$$

wobei der Term $\Omega_o(ms\ n\ell)$ die Singulett-Triplett-Mischung in Abwesenheit des jeweiligen Störzustandes bedeutet. Da die Resonanzen von doppelt angeregten Konfigurationen verursacht werden, muß der diese Resonanzen beschreibende Anteil $\Omega_R(ms\ n\ell)$ eine Funktion der Energieabstände der gestörten Zustände zum Störzustand sein,

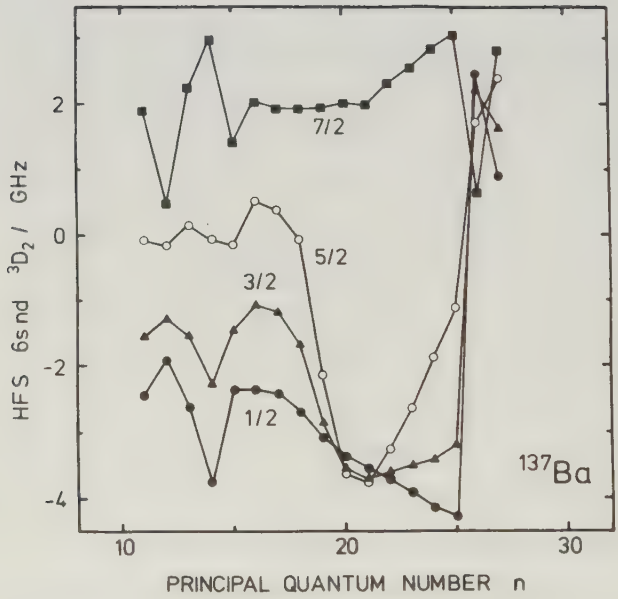
$$\Delta E_{SP} = E(ms\ n\ell\ ^1L_\ell) - E_P , \quad \Delta E_{TP} = E(ms\ n\ell\ ^3L_\ell) - E_P .$$

Die Angabe einer elementaren analytischen Funktion für $\Omega(ms\ n\ell)$ ist nicht möglich. Zur Beschreibung der Resonanzen wird deshalb die im nächsten Abschnitt diskutierte Viel-Kanal-Quantendefekt-Theorie verwendet. Der für ungestörte Konfigurationen geltende Koeffizient $\Omega_o(6s\ nd\ ^1D_2)$ kann mit Hilfe der Störungsrechnung als Quotient eines die Spin-Bahn-Wechselwirkung beschreibenden Parameters α und des

Energieabstandes $\Delta E_{ST} = E(ms\ nd\ ^1D_2) - E(ms\ nd\ ^3D_2)$ geschrieben werden /56,57/

$$\Omega_o(ms\ nd\ ^1D_2) \simeq \frac{\alpha\sqrt{6}}{\Delta E_{ST}} \quad .$$

Sowohl die Spin-Bahn-Wechselwirkung als auch der Energieabstand ΔE_{ST} nehmen mit $\nu^{-3} = (n-\delta)^{-3}$ ab, die angegebene Beziehung liefert damit die Erklärung des beobachteten konstanten Beitrages Ω_o. Eine von der Hauptquantenzahl n nahezu unabhängige Singulett-Triplett-Mischung wurde im Helium beobachtet /56,57/. Die Parameter α, die aus der Feinstruktur des Isotopes ^{4}He abgeleitet wurden /57/, erlauben die Bestimmung der Singulett-Triplett-Mischung und damit die Vorhersage der Hyperfeinstrukturaufspaltung der ls nd Zustände des Isotopes ^{3}He. Die auf diese Weise berechneten Hyperfeinstrukturaufspaltungen sind in guter Übereinstimmung mit den Experimenten /56,60,61,62/. Der Ansatz für die Beschreibung des Helium-Atoms /57/ und die in Referenz /58/ angegebene Parametrisierung der ms nℓ Feinstrukturabstände gelten für ungestörte Konfigurationen. Da die im Ca /59/, Sr /4/ und Ba /10,15,Abschnitt 3.6)/ beobachteten Resonanzen durch Konfigurationswechselwirkungen hervorgerufen werden, ist die Ableitung der Singulett-Triplett-Mischung aus der Feinstrukturaufspaltung nicht möglich. Ein qualitatives Verständnis der n Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Mischungsparameter Ω läßt sich mit dem aus der Viel-Kanal-Quantendefekt-Analyse folgenden Ansatz (Gleichung 41) erreichen. Ausgehend von der Energie des 6s 15d $^1D_2$ Zustandes wächst die Mischungsamplitude Ω mit steigender Energie an, in der Nähe der Energie des Störzustandes kommt es zu einem Vorzeichenwechsel. Wächst der Energieabstand zu dem Störzustand wieder an, so nähert sich Ω dem Grenzwert Ω_o. Diese Interpretation (Gl. 41), die auf die 4s nd und 5s nd Serien im Ca und Sr übertragen werden kann, ist in Widerspruch zu der Erklärung in Referenz /59/. Die in Referenz /59/ angegebene Deutung, daß das Vorzeichen des Singulett-Triplett-Mischungs-



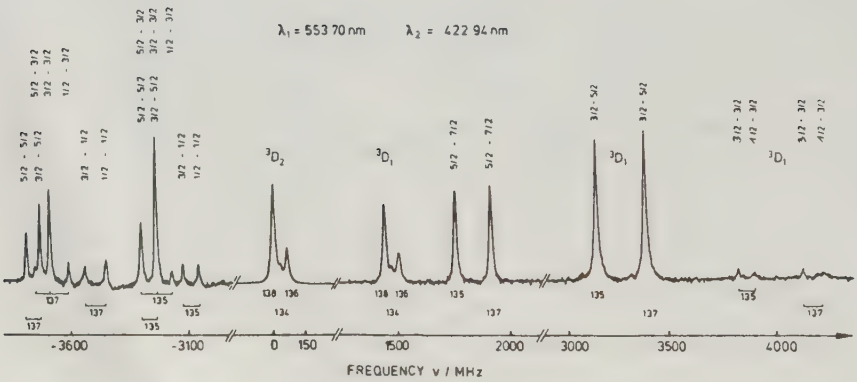
Figur 32 Verlauf der Hyperfeinstruktur der 6s nd $^3D_2$ Serie. Die Gesamtdrehimpulse F_f = 7/2, 5/2, 3/2 und 1/2 sind durch Quadrate, Kreise, Dreiecke und Punkte gekennzeichnet. Im Bild ist die Größe $\{\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi + (\omega_1/\omega_2)\,\delta\nu_1^{137-138}\}$ dargestellt. Die Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung (Fig. 31) wird im Gegensatz zur 6s nd $^1D_2$ Serie (Fig. 30) durch die hyperfeininduzierten Wechselwirkungen verdeckt.

6s nd $^3D_2$	λ_2/nm	Energie/cm^{-1}	$\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{137-138}$(NME)				$\delta\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{135-138}$(NME)			
			7/2	5/2	3/2	1/2	7/2	5/2	3/2	1/2
n = 11	447.360	40,413.60	1635	-337	-1801	-2700	1427	-343	-1648	-2453
			(1498)	*(-326)*	*(-1684)*	*(-2522)*	*(1307)*	*(-330)*	*(-1544)*	*(-2291)*
n = 12	440.871	40,742.6	1232	-410	-1517	-2158	1061	-395	-1384	-1961
			1194	*-421*	*-1506*	*-2130*	*1037*	*-402*	*-1374*	*-1937*
n = 13	436.167	40,987.26	1988	-111	-1781	-2869	1725	-157	-1640	-2578
			(2502)	*(407)*	*(-1488)*	*(-2788)*	*(2174)*	*(298)*	*(-1366)*	*(-2528)*
n = 14	432.819	41,164.60	2719	-324	-2527	-4005	2130	-314	-2312	-3625
			2705	*-335*	*-2525*	*-3999*	*2134*	*-330*	*-2320*	*-3630*
n = 15	430.290	41,300.39	1161	-426	-1702	-2622	1055	-400	-1570	-2396
			1166	*-424*	*-1706*	*-2615*	*1059*	*-399*	*-1571*	*-2387*
n = 16	428.320	41,407.24	1771	255	-1323	-2609	1536	137	-1274	-2388
			1768	*256*	*-1322*	*-2609*	*1538*	*138*	*-1274*	*-2388*
n = 17	426.767	41,492.21	1670	120	-1429	-2676	1460	28	-1366	-2441
			1660	*119*	*-1428*	*-2679*	*1456*	*28*	*-1363*	*-2450*
n = 18	425.517	41,561.11	1666	-343	-1921	-2935	1464	-346	-1758	-2654
			1661	*-353*	*-1924*	*-2933*	*1463*	*-355*	*-1761*	*-2656*
n = 19	424.494	41,617.70	1686	-2410	-3102	-3349	1489	-2052	-2753	-3011
			1685	*-2408*	*-3107*	*-3349*	*1489*	*-2050*	*-2752*	*-3010*
n = 20	423.647	41,664.77	1740	-3909	-3812	-3639	1536	-3452	-3405	-3271
			1735	*-3910*	*-3810*	*-3638*	*1539*	*-3453*	*-3402*	*-3272*
n = 21	422.941	41,704.21	1707	-4007	-3968	-3809	1529	-3539	-3541	-3424
			1699	*-4004*	*-3970*	*-3812*	*1524*	*-3536*	*-3542*	*-3427*
n = 22	422.343	41,737.69	2091	-3516	-3856	-3971	1835	-3067	-3432	-3568
			2085	*-3517*	*-3853*	*-3974*	*1840*	*-3070*	*-3431*	*-3570*
n = 23	421.834	41,766.26	2279	-2894	-3770	-4178	2010	-2483	-3351	-3748
			2271	*-2889*	*-3773*	*-4177*	*2007*	*-2481*	*-3351*	*-3751*
n = 24	421.397	41,790.84	2581	-2139	-3668	-4413	2287	-1819	-3258	-3964
			2562	*-2155*	*-3674*	*-4419*	*2261*	*-1835*	*-3266*	*-3970*
n = 25	421.023	41,811.94	2786	-1381	-3460	-4542	2455	-1197	-3085	-4088
			2741	*-1372*	*-3471*	*-4567*	*2420*	*-1188*	*-3100*	*-4107*
n = 26	420.669	41,831.91	372	1449	1976	2208	152	1187	1698	1939
			369	*1450*	*1972*	*2211*	*155*	*1189*	*1698*	*1938*
n = 27	420.380	41,848.27	2559	2119	1370	628	2221	1825	1162	518
			2561	*2118*	*1359*	*639*	*2222*	*1827*	*1157*	*532*

Tabelle 13 Berechnete (kursiv) und experimentell bestimmte Positionen der Hyperfeinkomponenten F_f der ungeraden Isotope ^{135}Ba und ^{137}Ba. Die in Klammern stehenden Werte wurden nur aus der Aufspaltung des entsprechenden 6s nd $^1D_2$ Zustandes bestimmt. Alle anderen berechneten Werte folgen aus der gleichzeitigen Anpassung an die gemessenen Hyperfeinaufspaltungen der 6s nd $^1D_2$, $^3D_2$ und $^3D_1$ Feinstrukturkomponenten. Die Termlagen sind den Referenzen /9/ und /55/ entnommen.

Barium I

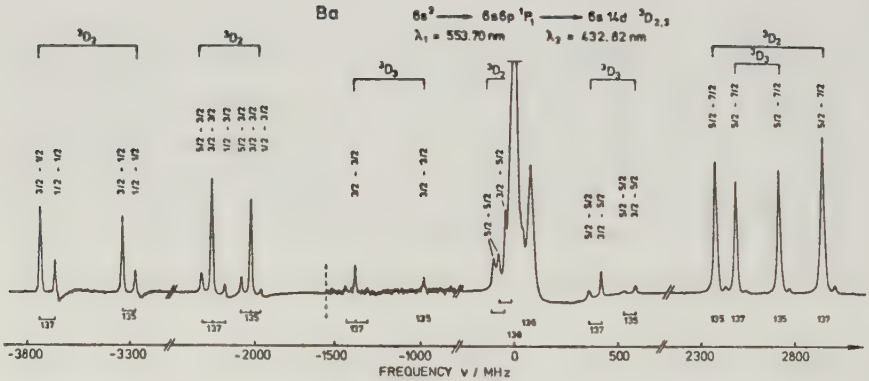
$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ {}^1P_1 \rightarrow 6s\,21d\ {}^3D_{1,2}$



Figur 33 Mit der optisch-optischen Doppelresonanz gemessenes Spektrum der 6s 21d $^3D_1$ und 6s 21d $^3D_2$ Zustände. Die Signale der geraden Isotope ^{134,136,138}Ba bei den Frequenzen 0 MHz und ungefähr 1450 MHz gehören zu den Feinstrukturkomponenten $^3D_2$ und $^3D_1$ der 6s 21d Konfiguration. Die Übergänge der ungeraden Isotope ^{135,137}Ba sind mit den Drehimpulsen des 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustandes und der 6s 21d Endzustände (F_i-F_f) gekennzeichnet. Deutlich zu erkennen ist die starke Abstossung der F_f=1/2, 3/2 und 5/2 Komponenten, die zur Folge hat, daß die F_f=3/2 und 5/2 Übergänge des $^3D_2$ Zustandes bei kleinerer Energie als der Übergang in das F_f=1/2 Niveau beobachtet wird (verg. Fig. 32). Um die gesamte Aufspaltung darstellen zu können, mußte in der Figur die Frequenzskala unterbrochen werden.

parameters Ω von der relativen Lage der ms nd $^1D_2$ und ms nd $^3D_2$ Zustände abhängt, ist nicht richtig, denn für die 6s nd $^{1,3}D_2$ Serien im Barium liegt nur bei n = 14 und n = 26 das $^1D_2$ Niveau bei kleinerer Energie als der entsprechende $^3D_2$ Zustand. Das Vorzeichen der Mischungsamplitude $\Omega(6s\ nd\ ^1D_2)$ ist negativ für n = 26 - 30 und für alle anderen Hauptquantenzahlen $n \geq 11$ positiv (Fig. 31), so daß der in Referenz /59/ hergestellte Zusammenhang mit dem Vorzeichen der Singulett-Triplett-Aufspaltung nicht erkennbar ist.

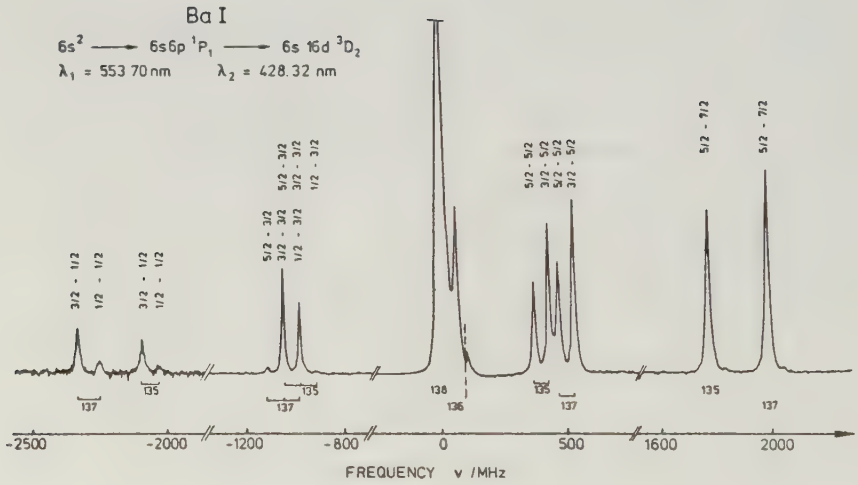
In Figur 32 ist der Verlauf der Hyperfeinstruktur der 6s nd $^3D_2$ Serie /47/ als Funktion der Hauptquantenzahl n dargestellt. Die eingezeichneten Werte $\{\delta\omega_2^{137-138}(F_f) + (\omega_2/\omega_1)\ \delta\omega_1^{137-138}\}/2\pi$ können Tabelle 13, in der die Größen $\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{A-138}(NME)$ gelistet sind, entnommen werden. Die charakteristische Eigenschaft (Fig. 32) ist die Verschiebung der F_f = 5/2, 3/2 und 1/2 Komponenten zu kleinen Energien für Hauptquantenzahlen $18 \leq n \leq 24$. Die Ursache dieser Verschiebungen ist die hyperfeininduzierte Wechselwirkung der 6s nd $^3D_2$ Zustände mit den entsprechenden 6s nd $^3D_1$ Niveaus. Wie bereits am Beispiel der 6s ns Serien (Abschnitt 3.3) diskutiert wurde, führt die hyperfeininduzierte Wechselwirkung zur Abstossung von Hyperfeinkomponenten mit denselben Drehimpulsquantenzahlen F_f. Da die 6s nd $^3D_1$ Zustände in dem oben angegebenen Bereich ($18 \leq n \leq 24$) bei größerer Energie als die $^3D_2$ Niveaus liegen (Tabelle IVd, Tabelle 13), werden die F_f = 5/2, 3/2 und 1/2 Komponenten zu kleinerer Energie verschoben. Die F_f = 7/2 Hyperfeinkomponenten bleiben dagegen unbeeinflußt, da die $^3D_1$ Zustände mit dem Kernspin I = 3/2 nicht zu F_f = 7/2 koppeln können. Bei den Hauptquantenzahlen n = 20 und n = 21 sind die Energieabstände $\Delta E_{21} = E(6s\ nd\ ^3D_2) - E(6s\ nd\ ^3D_1)$ der Feinstrukturkomponenten kleiner als die Hyperfeinkopplungskonstante a_{6s} des 6s-Elektrons. In Figur 33 sind die Spektren der 6s 21d $^3D_1$ und $^3D_2$ Zustände dargestellt.



Figur 34 Hyperfeinstruktur der 6s 14d $^3D_2$ und $^3D_3$ Zustände. Die Übergänge sind mit den Drehimpulsquantenzahlen F_i-F_f des Zwischenzustandes (6s 6p $^1P_1$) und der Endzustände gekennzeichnet. Die Hyperfeinkomponenten der 6s 14d $^3D_{2,3}$ Zustände mit derselben Quantenzahl F_f stossen sich im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der 6s 21d Konfiguration (Fig. 33) nicht ab.

Deutlich erkennbar sind die Signale der geraden Isotope $^{134,136,138}Ba$ der beiden Feinstrukturkomponenten 6s 21d $^3D_1$ und $^3D_2$. Als Frequenznullpunkt wurde das ^{138}Ba Signal des $^3D_2$ Zustandes gewählt. Die F_f = 5/2, 3/2 und 1/2 Komponenten des $^3D_2$ Niveaus sind zu niedriger Energie, die entsprechenden Komponenten des $^3D_1$ Zustandes zu hoher Energie verschoben. Die F_f = 7/2 Hyperfeinkomponenten können dagegen von der hyperfeininduzierten Wechselwirkung mit dem J = 1 Zustand nicht beeinflußt werden. Ein weiteres Beispiel für die Auswirkungen hyperfeininduzierter Mischungen ist das in Figur 34 gezeigte Spektrum. Mit Hilfe der optisch-optischen Doppelresonanz (Abschnitt 2.2.1) wurden die Übergänge $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,14d\ ^3D_{2,3}$ gemessen /13/. Neben der Hyperfeinstrukturaufspaltung des 6s 14d $^3D_2$ Zustandes können die Übergänge der ungeraden Isotope $^{135,137}Ba$ zu den F_f = 3/2, 5/2 und 7/2 Endzuständen des $^3D_3$ Feinstrukturterms beobachtet werden. Die Zuordnung der Hyperfeinlinien zum $^3D_3$ Zustand wurde durch die Berechnung der Eigenvektoren vorgenommen. Die Signale der geraden Isotope $^{134,136,138}Ba$ des J = 3 Niveaus können wegen der Drehimpulsauswahlregeln nicht beobachtet werden, der Energieabstand der beiden Feinstrukturterme folgt jedoch aus der vorher beschriebenen Analyse der Hyperfeinstrukturaufspaltung zu $\Delta E_{32} = E(6s\,14d\ ^3D_3) - E(6s\,14d\ ^3D_2) = 2300(50)$ MHz.

Die im Spektrum der 6s 21d $^3D_{1,2}$ Zustände beobachtete starke Abstossung tritt bei den 6s 14d $^3D_{2,3}$ Niveaus nicht auf (Fig. 34). Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens wird in der jj-Darstellung deutlich. Der Drehimpuls J = 3 des 6s 14d $^3D_3$ Zustandes folgt aus der Kopplung eines $d_{5/2}$- mit einem $s_{1/2}$-Elektron, der Drehimpuls J = 1 des 6s 21d $^3D_1$ Zustandes ergibt sich aus der Kopplung eines $d_{3/2}$- mit einem $s_{1/2}$-Elektron. Die $^3D_2$ Niveaus lassen sich als Linearkombination der jj-gekoppelten Basisvektoren $|\overline{6s_{1/2}\ nd_{3/2}}\ J=2\rangle$ und $|\overline{6s_{1/2}\ nd_{5/2}}\ J=2\rangle$ darstellen. Die Abstossung bei n = 14 wird durch Matrixelemente der Form



Figur 35 Hyperfeinstrukturaufspaltung und Isotopieverschiebungen des 6s 16d $^3D_2$ Zustandes.

$$\overline{\langle 6s_{1/2}\ 14d_{5/2}\ J{=}3\ F_f|\ a_{6s}\ \vec{s}_1\ \vec{I}\ |6s_{1/2}\ 14d_{5/2}\ J{=}2\ F_f\rangle}$$

beschrieben, bei n = 21 müssen die Matrixelemente

$$\overline{\langle 6s_{1/2}\ 21d_{3/2}\ J{=}1\ F_f|\ a_{6s}\ \vec{s}_1\ \vec{I}\ |6s_{1/2}\ 21d_{3/2}\ J{=}2\ F_f\rangle}$$

berücksichtigt werden. Ein Vergleich der beiden Ausdrücke zeigt, daß die Verschiebung der Hyperfeinkomponenten bei der Wechselwirkung mit einem J = 3 Zustand vom $d_{5/2}$-Charakter und bei der Wechselwirkung mit einem J = 1 Zustand vom $d_{3/2}$-Charakter des entsprechenden 6s nd $^3D_2$ Niveaus abhängt. Die geringe Abstossung zwischen den Hyperfeinkomponenten der 6s 14d $^3D_2$ und $^3D_3$ Zustände bedeutet, daß das 6s 14d $^3D_2$ Niveau einen geringen $6s_{1/2}\ 14d_{5/2}$-Anteil besitzt, aus den starken Verschiebungen der Hyperfeinlinien der 6s 21d $^3D_{1,2}$ Zustände folgt ein großer $d_{3/2}$-Charakter des 6s 21d $^3D_2$ Niveaus. Damit ergibt sich aus beiden Spektren (Fig. 33, Fig. 34) die gleiche Aussage,sowohl der 6s 14d $^3D_2$ als auch der 6s 21d $^3D_2$ Zustand besitzen nur einen geringen $6s_{1/2}\ nd_{5/2}$-Charakter. Zum Vergleich ist in Figur 35 das Spektrum eines ungestörten 6s nd $^3D_2$ Zustandes dargestellt. Bei der Hauptquantenzahl n = 16 sind die Feinstrukturabstände wesentlich größer als bei den vorher betrachteten Konfigurationen 6s 14d und 6s 21d, so daß sich für den 6s 16d $^3D_2$ Zustand (Fig. 35) eine regelmäßige Anordnung der Hyperfeinstrukturkomponenten ergibt. Eine Beschreibung der Aufspaltung mit der Landé'schen Intervallregel ist jedoch nicht möglich. Diese Beobachtung, die für die gesamte 6s nd $^3D_2$ Serie gilt, zeigt, daß die hyperfeininduzierte Kopplung der ^3D Feinstrukturterme sich auf alle untersuchten 6s nd $^3D_2$ Zustände auswirkt. Diese hyperfeininduzierten Effekte verdecken die auch in der 6s nd $^3D_2$ Serie wegen $\Omega(^1D_2) \simeq -\Omega(^3D_2)$ auftretende Resonanz. Während der Verlauf der Hyperfeinaufspaltung der 6s nd $^1D_2$ Serie (Fig. 30) bereits die dispersionsförmige Resonanz der

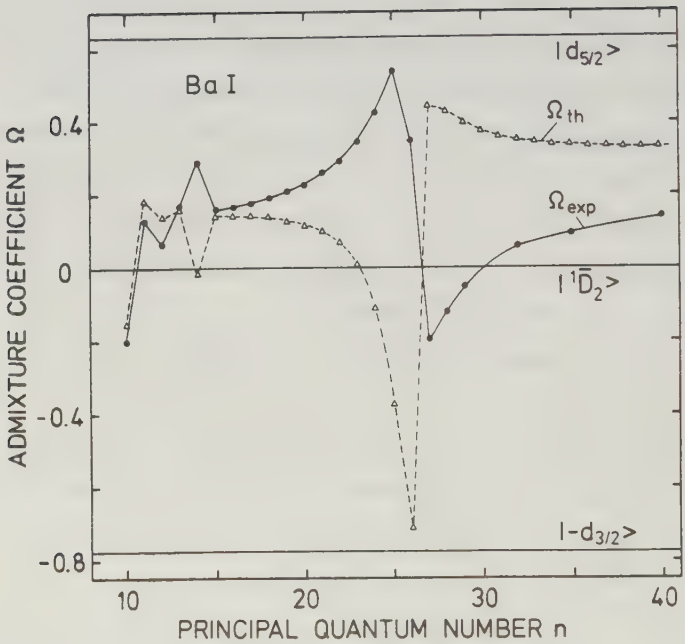
Singulett-Triplett-Mischungsamplitude (Fig. 31) zeigt, dominieren in der 6s nd $^3D_2$ Serie die hyperfeininduzierten Mischungen der 6s nd $^3D_1$, $^3D_2$ und $^3D_3$ Feinstrukturterme (Fig. 32). Um die Singulett-Triplett-Mischung zwischen 6s nℓ ^1L und 6s nℓ ^3L Serien zu bestimmen, ist die Kenntnis der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Singulett-Serie von Vorteil. Die Feinstrukturaufspaltungen des Triplett-Multipletts ist im Vergleich zu der Hyperfeinkopplungskonstanten a_{6s} so klein, daß die Diagonalisierung des in Gleichung 38 angegebenen Hamiltonoperators zur Ableitung der für die geraden Isotope geltenden Wellenfunktionen durchgeführt werden muß. Im Gegensatz dazu ist in dem in dieser Arbeit diskutierten Bereich der Hauptquantenzahl n ($10 \leq n \leq 50$) die Singulett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E_{ST} = E(6s\,n\ell\ ^1L_\ell) - E(6s\,n\ell\ ^3L_\ell)$ der 6s nℓ Serien im allgemeinen sehr viel größer als a_{6s}. Für die 6s nℓ $^1L_\ell$ Serien gilt daher in erster Näherung die Annahme, daß die Wellenfunktionen der geraden und ungeraden Isotope identisch sind. Mit dieser Voraussetzung kann der die Hyperfeinstrukturaufspaltung beschreibende A-Faktor durch die Berechnung der Matrixelemente

$$\langle 6s\,n\ell\ ^1L_\ell\ I\ F_f |\ H_{hf}\ | 6s\,n\ell\ ^1L_\ell\ I\ F_f \rangle$$

bestimmt werden. Die Wellenfunktion eines 6s nℓ $^1L_\ell$ Zustandes entspricht der in Gleichung 40 angegebenen Definition. Damit folgt für den A-Faktor

$$A(^1L_\ell) = \frac{a_{6s}}{2\ell(\ell+1)} \left[\{\Omega(^1L_\ell)\}^2 - 2\sqrt{\ell(\ell+1)}\ \Omega(^1L_\ell)\ \Lambda(^1L_\ell) \right] \qquad (42)$$

Der erste Term in der Klammer berücksichtigt den Triplett-Charakter der Singulett-Wellenfunktion und wird von dem Operator $a_{6s}\ \vec{s}\ \vec{I}/2$ (Gleichung 38) verursacht, der Interferenzterm $\Omega(^1L_\ell)\ \Lambda(^1L_\ell)$ wird von dem Operator $a_{6s}\ \vec{\sigma}\ \vec{I}/2$ hervorgerufen. Dieser Interferenzterm erlaubt die Bestimmung des relativen Vorzeichens der beiden Mischungsamplituden $\Omega(^1L_\ell)$ und $\Lambda(^1L_\ell)$ aus dem



Figur 36 Dargestellt sind die aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung abgeleiteten Singulett-Triplett-Mischungsparameter Ω_{exp} und die aus den Termlagen der 6s nd $^{1,3}D_2$ Zustände berechneten Amplituden Ω_{th}. Die Termlagen wurden mit Hilfe der MQDT /9/ analysiert. Bei der Hauptquantenzahl n = 26 wurde die Zuordnung des 6s 26d $^1D_2$ Zustandes aus Ref. /9/ dem Vergleich zugrundegelegt.

Vorzeichen des gemessenen A-Faktors. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung eines reinen, doppelt angeregten Zustandes wird von der Polarisation des Xe-Rumpfes durch die beiden angeregten Elektronen verursacht. Die beobachteten Aufspaltungen betragen weniger als 1% der von einem 6s-Elektron hervorgerufenen Hyperfeinaufspaltung und können vernachlässigt werden. Aus diesem Grund tritt der Entwicklungskoeffizient ε, der den Anteil doppelt angeregter Konfigurationen berücksichtigt (Gleichung 40), in Gleichung 42 nicht explizit auf. Indirekt äußert sich die Beimischung eines doppelt angeregten Zustandes in einer Verminderung des totalen 6s-Charakters der 6s nℓ $^1L_\ell$ Niveaus, $\{\Omega(^1L_\ell)\}^2 + \{\Lambda(^1L_\ell)\}^2 \leq 1$. Mit der Normierungsbedingung $\{\Omega(^1L_\ell)\}^2 + \{\Lambda(^1L_\ell)\}^2 + \{\varepsilon(^1L_\ell)\}^2 = 1$ geht Gleichung 42 über in

(43)

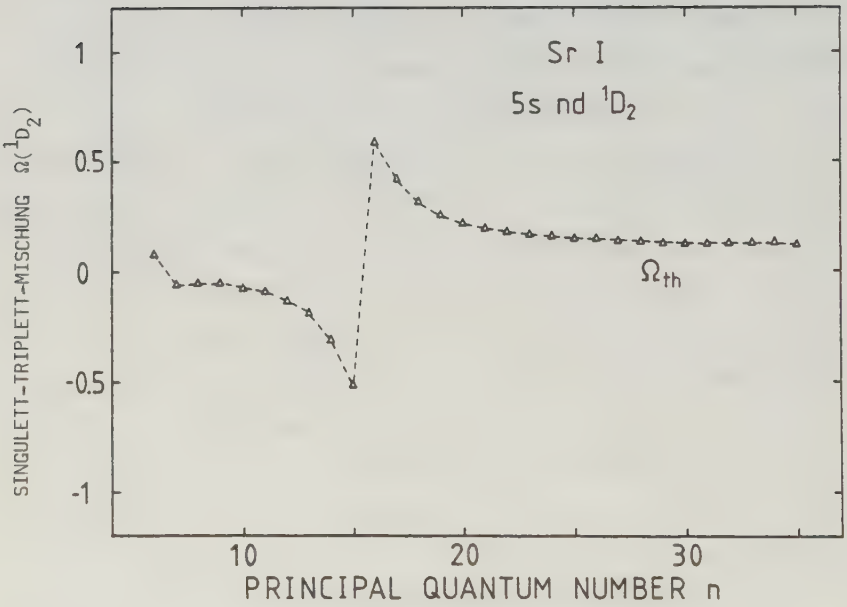
$$A(^1L_\ell) = \frac{a_{6s}}{2\ell(\ell+1)} \left\{ \{\Omega(^1L_\ell)\}^2 - 2\sqrt{\ell(\ell+1)}\,\Omega(^1L_\ell)\sqrt{1-\{\Omega(^1L_\ell)\}^2-\{\varepsilon(^1L_\ell)\}^2} \right\}.$$

Die Anwendung dieser Gleichung zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten setzt die Kenntnis des totalen s-Charakters $\{\Omega(^1L_\ell)\}^2 + \{\Lambda(^1L_\ell)\}^2$ oder der Beimischung $\{\varepsilon(^1L_\ell)\}^2$ der doppelt angeregten Konfiguration voraus. Diese Information erhält man aus Viel-Kanal-Quantendefekt-Analysen der Termwerte, Lebensdauermessungen oder Isotopieverschiebungen.

Figur 36 zeigt den Vergleich der aus den Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s nd $^1D_2$ und $^3D_{1,2}$ Zustände bestimmten experimentellen und der aus der MQDT berechneten Singulett-Triplett-Mischungsamplitude $\Omega(^1D_2)$. Die MQDT-Wellenfunktionen wurden unter Verwendung der in Referenz /9/ veröffentlichten Streumatrix $U_{i\alpha}$, den Eigenquantendefekten μ_α und deren Energieabhängigkeiten berechnet. Die Bezeichnungsweise und die Definitionen dieser Größen wird im nächsten Abschnitt ausführlich erläutert. Die absoluten Phasen wurden in beiden

Fällen so gewählt, daß der größte Mischungskoeffizient, $\Lambda(^1D_2)$, ein positives Vorzeichen hat. Bis auf den bei n = 26 eingetragenen Punkt sind die experimentellen Werte identisch mit den in Figur 31 eingetragenen Mischungsparametern. Die Termlagen E(6s 26d $^1D_2$) = 41,829.487 cm^{-1} und E(6s 26d $^3D_2$) = 41,831.906 cm^{-1} der 6s 26d $^{1,3}D_2$ Zustände folgen aus der im folgenden Abschnitt besprochenen Drei-Kanal-Quantendefekt-Analyse der 6s nd $^{1,3}D_2$ Serien. Diese Identifikation ist in Übereinstimmung mit der Zuordnung in Referenz /55/. Für den Vergleich der Mischungsparameter Ω_{exp} und Ω_{th} wurde die Zuordnung aus Referenz /9/ übernommen. Bei n = 26 wurde die Hyperfeinstrukturaufspaltung des bei der Energie E = 41,831.906 cm^{-1} liegenden Zustandes ausgewertet und der so erhaltene Wert Ω_{exp} in Figur 36 eingetragen. Ausgehend vom 6s 15d $^1D_2$ Zustand wird mit steigender Hauptquantenzahl n das Anwachsen der aus den Hyperfeinstrukturaufspaltungen bestimmten Singulett-Triplett-Mischungen Ω_{exp} beobachtet. Zwischen n = 25 und n = 27 wechselt das Vorzeichen des Entwicklungskoeffizienten Ω_{exp}. Nach dem Vorzeichenwechsel wird der Mischungsparameter Ω_{exp} wieder größer, verschwindet bei n = 30 und nähert sich dem Grenzwert 0.16(2). Das Verschwinden der Singulett-Triplett-Mischung bedeutet, daß der entsprechende Zustand exakt SL-gekoppelt ist und daher keine Hyperfeinstrukturaufspaltung besitzt (Gleichung 42). Bei der Hauptquantenzahl n = 15 stimmen die Werte der Amplituden Ω_{exp} und Ω_{th} überein. Die MQDT sagt bei n = 23 einen im Experiment nicht beobachteten Nulldurchgang vorher. Für den 6s 30d $^1D_2$ folgt aus der MQDT eine Hyperfeinaufspaltung von $A(^1D_2) \simeq 400$ MHz, gemessen wurde der A-Faktor $A(^1D_2) = 0(10)$ MHz. Der Vorzeichenwechsel in der Nähe des 5d 7d $^1D_2$ Störzustandes stimmt mit dem Experiment überein. Aus der Hyperfeinstruktur folgt, daß zwischen n = 25 und 26 der Übergang von einem annähernd jj-gekoppelten $|d_{5/2}>$- zu einem $|d_{3/2}>$-Zustand stattfindet (Fig. 31), während die MQDT den Wechsel von einem $|d_{3/2}>$- zu einem

$|d_{5/2}>$-Zustand aus den Termwerten der 6s nd $^{1,3}D_2$ Serien ableitet. Die in Figur 36 deutlich zum Ausdruck kommenden Diskrepanzen zwischen den berechneten und experimentellen Singulett-Triplett-Mischungen waren der Anlaß zur Durchführung einer neuen MQDT unter Berücksichtigung der gemessenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen.



Figur 37 Berechnete Singulett-Triplett-Mischungskoeffizienten $\Omega(^1D_2)$ für die 5s nd $^{1,3}D_2$ Serien im Sr /69/. Vergleicht man nicht nur die Quadrate der Mischungsamplituden /4,5/ mit dem Experiment, so ergibt sich auch bezüglich des Vorzeichens des Parameters $\Omega(^1D_2)$ eine hervorragende Übereinstimmung mit den Messungen /4,5/. Die im Ba durchgeführte MQDT-Analyse zeigt jedoch, daß das mit Hilfe der MQDT /69/ bestimmte Vorzeichen von $\Omega(^1D_2)$ nur zufällig mit dem aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung abgeleiteten übereinstimmt.

3.5 Hyperfeinstruktur und Drei-Kanal-Quantendefekt-Analyse der 6s nd $^{1,3}D_2$ Rydbergzustände

Die Viel-Kanal-Quantendefekt-Theorie (MQDT) /8,63-67/ dient der Analyse hoch angeregter atomarer oder molekularer Zustände. Die einheitliche Beschreibung der im diskreten Teil des Spektrums und im Kontinuum liegenden Zustände wird durch die MQDT ermöglicht. Es handelt sich um eine semiempirische Theorie. Die Elemente der Streumatrix $U_{i\alpha}$ und die Eigenquantendefekte μ_α werden an das Experiment angepasst, so daß die berechneten Termlagen und Übergangsmatrixelemente den Beobachtungen entsprechen. Damit wird die Identifikation von Zuständen möglich, die Termlagen noch nicht bekannter Niveaus können vorhergesagt werden. Außerdem lassen sich die Wellenfunktionen der zu den untersuchten Rydbergserien gehörenden Zustände angeben. Neben den Spektren der Edelgase /66,67,68/ wurden in den letzten Jahren auch die Spektren der Erdalkalien /8,9,29,36,39,69,70/ mit Hilfe der MQDT analysiert. Mit den in Referenz /69/ veröffentlichten Eigenquantendefekten und der Streumatrix $U_{i\alpha}$ lassen sich die Wellenfunktionen der 5s nd $^{1,3}D_2$ Zustände im Sr berechnen. Die Singulett-Triplett-Mischungsamplitude $\Omega(^1D_2)_{th}$, die sich aus dieser Berechnung ergibt, ist in Figur 37 als Funktion der Hauptquantenzahl n dargestellt. Die mit den in Figur 37 dargestellten Werten des Mischungsparameters $\Omega(^1D_2)$ bestimmten Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 5s nd $^{1,3}D_2$ Serien (Gleichung 43) sind in Übereinstimmung mit dem Experiment /4,5/. Im Barium dagegen wurden auch für die 6s np $^1P_1$ Zustände Abweichungen festgestellt (Abschnitt 3.6), jedoch nicht in demselben Ausmaß wie bei den 6s nd $^{1,3}D_2$ Rydbergserien (Fig. 36). Die Ursachen dieser im Barium beobachteten Diskrepanzen sollen im folgenden geklärt werden.

Ein hoch angeregtes Atom kann als System, das aus einem einfach positiv geladenem Ion und einem Elektron besteht, betrachtet werden. Das Rydbergelktron wird an dem Ion, das sich in einem bestimmten Anregungszustand der Energie I_i befindet, gestreut. Diese Vorstellung führt zur Definition der "collisions channels" $|i\rangle$. Um den nicht zentralsymmetrischen Anteil der Wechselwirkung zwischen Elektron und Ion, der durch das Eintauchen des Elektrons in den Ionenrumpf verursacht wird, zu berücksichtigen, werden die "close coupling channels" $|\alpha\rangle$ eingeführt. Die Aufgabe der MQDT ist die Bestimmung der die close coupling channels $|\alpha\rangle$ und die collision channels $|i\rangle$ verbindende unitäre Transformationsmatrix $U_{i\alpha}$ und der Eigenquantendefekte μ_α. Bei der MQDT wird die Existenz eines Abstandes r_o zwischen dem Elektron und dem Ion vorausgesetzt, so daß die Wechselwirkung für $r \geq r_o$ durch ein reines Coulombpotential beschrieben werden kann. Bewegt sich ein hoch angeregtes Elektron auf dem größten Teil seiner Bahn in einem Coulombpotential, so läßt sich die atomare Wellenfunktion eines Alkaliatoms für $r \geq r_o$ als Produkt schreiben /67/

$$\psi = \phi \left(f(\nu,r)\, c - g(\nu,r)\, d\right) \quad . \tag{44}$$

Die Funktion ϕ beinhaltet den Zustand des Ionenrumpfes, den Winkelanteil des angeregten Elektrons und die Information über die Eigendrehimpulse der Teilchen, während f und g die Coulombwechselwirkung berücksichtigen. Die Funktionen f und g hängen vom Abstand r und den effektiven Hauptquantenzahlen ν ab. Die Wellenfunktion des dissoziierten Systems, Ion und Elektron, wird durch ϕ repräsentiert. Diese Funktion ϕ entspricht einem der oben erwähnten collision channels $|i\rangle$. Die beim Eintauchen des Elektrons in den Ionencore ($r < r_o$) auftretenden Abweichungen vom Coulombpotential werden durch die Koeffizienten c und d, die sich aus den Randbedingungen

an der Stelle $r = r_o$ zu

$$c = \cos(\pi\mu) \qquad \text{und} \qquad d = \sin(\pi\mu) \tag{45}$$

ergeben, berücksichtigt. Die Beschreibung der im diskreten Spektralbereich liegenden Rydbergzustände erfordert das Verschwinden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für $r \to \infty$. Das Einsetzen der Funktionen f und g /67/

$$\begin{aligned} f_{r\to\infty} &= u(\nu,r)\,\sin(\pi\nu) \;-\; v(\nu,r)\,e^{i\pi\nu} \\ g_{r\to\infty} &= -u(\nu,r)\,\cos(\pi\nu) \;-\; v(\nu,r)\,e^{i\pi(\nu+\frac{1}{2})} \end{aligned} \tag{46}$$

in Gleichung 44 ergibt für die Wellenfunktion

$$\psi_{r\to\infty} = \phi\,\{u(\nu,r)\,\sin\pi(\nu+\mu) - v(\nu,r)\,e^{i\pi(\nu+\mu)}\} \quad . \tag{47}$$

Diese Funktion bleibt nur dann für $r \to \infty$ endlich, wenn die Bedingung $\sin\pi(\nu+\mu) = 0$ und damit $\nu = n - \mu$ gilt. Für die Beschreibung eines angeregten Atoms mit mehr als einem Elektron außerhalb des Edelgasrumpfes ist die Einführung mehrerer Kanäle notwendig. Die Energie eines atomaren Zustandes kann durch verschiedene effektive Quantenzahlen ν_i ausgedrückt werden

$$E = I_i - \frac{R}{\nu_i^2} \qquad , i = 1,2\ldots M \qquad , \tag{48}$$

wobei R die massenkorrigierte Rydbergkonstante und I_i die Energie des Ionenrumpfes bedeuten. Die close coupling Eigenfunktionen ψ_α ergeben sich analog zu Gleichung 44 als Produkt

$$\psi_\alpha = \sum_i \phi_i \left[f(\nu_i,r)\,U_{i\alpha}\cos(\pi\mu_\alpha) - g(\nu_i,r)\,U_{i\alpha}\sin(\pi\mu_\alpha)\right] \quad . \tag{49}$$

Die Wellenfunktionen ϕ_i beschreiben wiederum das dissoziierte Elektron-Ion-System, die Funktionen f und g die Coulombwechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron und dem Ion. Die Elemente der Matrix $U_{i\alpha}$ und die Eigenquantendefekte μ_α geben die im Core ($r < r_o$) auftretenden Abweichungen vom Coulombpotential wieder. Damit folgt die für den Bereich $r \geq r_o$ geltende Wellenfunktion des gesammten Systems als Linearkombination der close coupling Eigenfunktionen ψ_α

$$\psi = \sum_\alpha A_\alpha \psi_\alpha$$

$$= \sum_i \phi_i \left(f(\nu_i,r) \sum_\alpha U_{i\alpha} \cos(\pi\mu_\alpha) A_\alpha - g(\nu_i,r) \sum_\alpha U_{i\alpha} \sin(\pi\mu_\alpha) A_\alpha \right) . \quad (50)$$

Die Forderung, daß ψ für $r \to \infty$ verschwindet, ergibt analog zu der oben angegebenen Beziehung, die für ein äußeres Elektron gilt,

$$\sum_\alpha A_\alpha U_{i\alpha} \sin(\nu_i+\mu_\alpha) = 0 \quad (51)$$

Um die nicht triviale Lösung zu finden, muß die Determinante

$$\det (U_{i\alpha} \sin\pi(\nu_i+\mu_\alpha)) = 0 \quad (52)$$

verschwinden. Diese Bedingung definiert im M-dimensionalen Raum der ν_i eine Fläche. Die Schnittpunkte dieser Fläche mit den Kurven

$$I_i - \frac{R}{\nu_i^2} = I_j - \frac{R}{\nu_j^2} \qquad i \neq j \quad (53)$$

liefern die theoretischen Energien. Aus dem Vergleich mit den experimentellen Termlagen können die Matrixelemente $U_{i\alpha}$, die Eigenquantendefekte μ_α und die Ionisierungsenergien der verschiedenen Kanäle bestimmt werden. Außerdem gestattet die MQDT die Angabe der Mischungskoeffizienten der Wellenfunktionen und liefert damit Informationen über die Kopplung zwischen den Kanälen. Mit den collision channels $|i\rangle$ als Basis erhält man die Entwicklungskoeffizienten

$$Z_i^{(n)} = (-1)^{(\ell_i+1)} \, (\nu_i^{(n)})^{3/2} \sum_\alpha U_{i\alpha} \cos\pi(\nu_i^{(n)}+\mu_\alpha) \, A_\alpha^{(n)} / N^{(n)} \qquad (54)$$

mit dem in Referenz /67/ angegebenen Normierungsfaktor $N^{(n)}$. Der Index (n) bezieht sich auf die Hauptquantenzahl n, die Größe ℓ_i bedeutet den Bahndrehimpuls des angeregten Elektrons. Die Transformation in die exakt SL-gekoppelte Basis $|\bar{\alpha}\rangle$ mit der jj-SL-Kopplungsmatrix $U_{i\bar{\alpha}}$ (Tabelle 14) liefert die Mischungsamplituden $Z_{\bar{\alpha}}^{(n)}$

$$Z_{\bar{\alpha}}^{(n)} = \sum_i Z_i^{(n)} \, U_{i\bar{\alpha}} \qquad (55)$$

Aus der Wahl der Kanäle für das Barium, die in Tabelle 14 angegeben ist, folgt die Beziehung der $Z_{\bar{\alpha}}$ zu den in Gleichung 40 eingeführten Entwicklungskoeffizienten

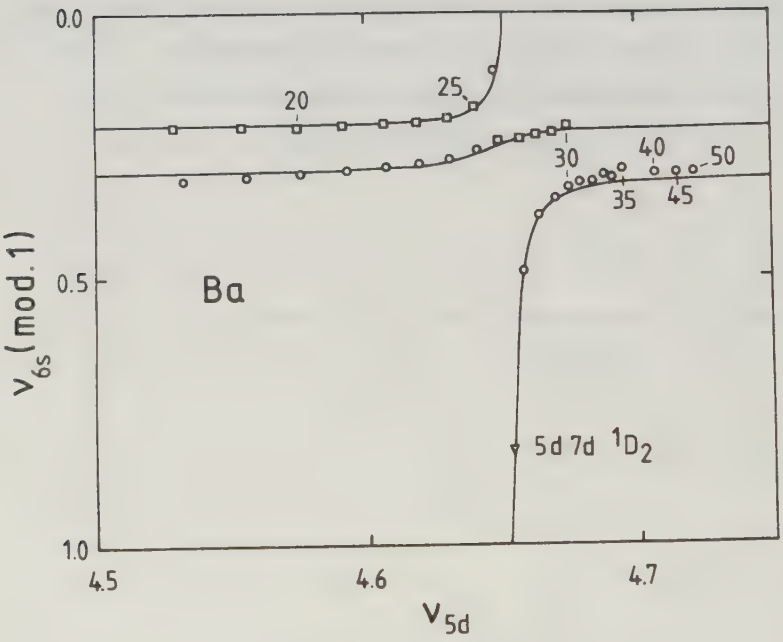
$$\begin{aligned}
Z_{\bar{\alpha}=1}(6s\,nd\,{}^1D_2) &= \Lambda({}^1D_2) \\
Z_{\bar{\alpha}=2}(6s\,nd\,{}^1D_2) &= \Omega({}^1D_2) \\
Z_{\bar{\alpha}=3}(6s\,nd\,{}^1D_2) &= \varepsilon({}^1D_2) \\
Z_{\bar{\alpha}=1}(6s\,nd\,{}^3D_2) &= \Omega({}^3D_2) \\
Z_{\bar{\alpha}=2}(6s\,nd\,{}^3D_2) &= \Lambda({}^3D_2) \\
Z_{\bar{\alpha}=3}(6s\,nd\,{}^3D_2) &= \varepsilon({}^3D_2) \quad .
\end{aligned} \qquad (56)$$

Da zur Beschreibung der 6s nd Rydbergzustände im Ba für Hauptquantenzahlen $15 \leq n \leq 50$ nur drei Kanäle erforderlich sind, reduziert sich die Lösung der Gleichung 52, die eine Fläche im M-dimensionalen Raum definiert, auf die Beziehung zwischen den auf die beiden Ionisationslimites bezogenen effektiven Hauptquantenzahlen ν_s und ν_d

$$\nu_{s1,s2} = \nu_d + (1/\pi) \, \mathrm{arccot}\{-(M_{11}+M_{22})/2 \pm \{(M_{11}-M_{22})^2/4 + M_{12}^2\}^{1/2}\} \qquad (57)$$

wobei die M_{ij} wie folgt definiert sind /67/

$$M_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{3} U_{i\alpha} \, U_{j\alpha} \cot\pi(\nu_d+\mu_\alpha) \quad . \qquad (58)$$



Figur 38 Lu-Fano-Plot der 6s nd $^{1,3}D_2$ Serien. Die durchgezogenen Linien wurden mit den Parametern in Tabelle 14 berechnet. Die experimentellen Termlagen sind durch Kreise (6s nd $^1D_2$), Quadrate (6s nd $^3D_2$) und für den 5d 7d $^1D_2$ Zustand durch ein Dreieck gekennzeichnet.

Figur 38 zeigt den üblichen Lu-Fano-Plot /8/, in dem die Lösungen ν_{s1} und ν_{s2} (Gleichung 57) als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl ν_d aufgetragen sind. Diejenigen Wertepaare (ν_{s1}, ν_d) und (ν_{s2}, ν_d), die neben Gleichung 57 gleichzeitig GLeichung 53 erfüllen, entsprechen theoretischen Termlagen. Die aus den experimentell bestimmten Termlagen berechneten effektiven Hauptquantenzahlen ν_s und ν_d (Gleichung 48) sind durch Kreise und Quadrate gekennzeichnet, wobei die Quadrate den 6s nd $^3D_2$ und die Kreise den 6s nd $^1D_2$ Zuständen entsprechen. Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Termlagen und Mischungskoeffizienten liefert die in Tabelle 14 zusammengestellten Werte für die Eigenquantendefekte μ_α und die Streumatrix $U_{i\alpha}$. In der Tabelle sind nicht die Elemente der Matrix $U_{i\alpha}$, sondern die verallgemeinerten Euler'schen Winkel θ_{jk} angegeben. Die Streumatrix $U_{i\alpha}$ läßt sich aus diesen Winkeln mit Hilfe der Gleichung

$$U_{i\alpha} = \sum_{\bar{\alpha}=1}^{3} U_{i\bar{\alpha}} V_{\bar{\alpha}\alpha} = \sum_{\bar{\alpha}=1}^{3} U_{i\bar{\alpha}} \{R(\theta_{12})\, R(\theta_{13})\, R(\theta_{23})\} \qquad (59)$$

berechnen /66/. Die die Abweichung der close coupling Kanäle $|\alpha\rangle$ von der exakten SL-Kopplung angebende Matrix $V_{\bar{\alpha}\alpha}$ wird durch $M(M-1)/2 = 3$ (für M=3) Rotationen in den (j,k) Ebenen erzeugt. Jeder Winkel θ_{jk} steht für die Wechselwirkung zweier Kanäle j und k,

θ_{12} beschreibt die Kopplung der $|\overline{6s\ nd\ ^1D_2}\rangle$ und $|\overline{6s\ nd\ ^3D_2}\rangle$,

θ_{13} die der $|\overline{6s\ nd\ ^1D_2}\rangle$ und $|\overline{5d\ nd\ J=2}\rangle$ und

θ_{23} die der $|\overline{6s\ nd\ ^3D_2}\rangle$ und $|\overline{5d\ nd\ J=2}\rangle$ Kanäle.

Das Verschwinden eines Winkels θ_{jk} bedeutet, daß keine Wechselwirkung zwischen den entsprechenden Kanälen besteht. Die Werte der Winkel θ_{jk} sind jedoch kein Maß für die Stärke der Wechselwirkung, da sie von der

$i,\alpha,\bar{\alpha}$	1	2	3
$\|i\rangle$	$6s\ nd_{5/2}$	$6s\ nd_{3/2}$	5d 7d J=2
$\|\bar{\alpha}\rangle$	$6s\ nd\ ^1D_2$	$6s\ nd\ ^3D_2$	5d 7d J=2
$U_{i\bar{\alpha}}$	$(3/5)^{1/2}$	$(2/5)^{1/2}$	0
	$-(2/5)^{1/2}$	$(3/5)^{1/2}$	0
	0	0	1
I_i/cm^{-1}	42,035.02	42,035.02	46,908.89[a]
			47,709.86[b]
μ_α	0.694[a]	0.784[a]	0.345[a]
	0.708[b]	0.786[b]	0.658[b]
θ_{jk}	$\theta_{12} = 0.193$[a]	$\theta_{13} = \pm 0.091$[a]	$\theta_{23} = \mp 0.054$[a]
	0.314[b]	± 0.576[b]	∓ 0.172[b]

Tabelle 14 Ergebnisse der Drei-Kanal-Quantendefekt-Analyse der Termlagen und der Entwicklungskoeffizienten Ω der $6s\ nd\ ^{1,3}D_2$ Rydbergzustände. Die mit a oder b gekennzeichneten Werte beziehen sich auf die Wahl der Ionisierungsenergie für die 5d nd Serie.

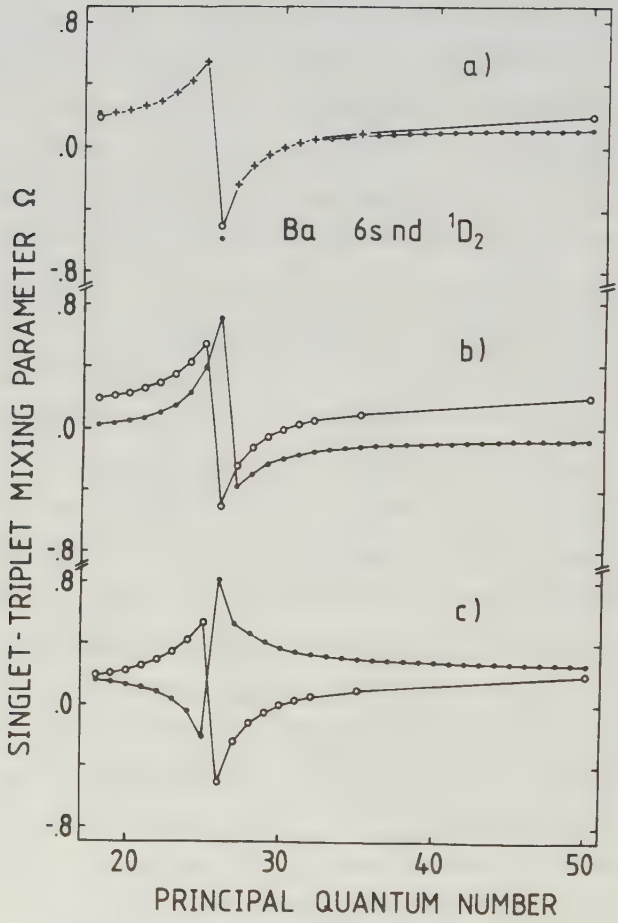
a: $I_d = 5d\ ^2D_{3/2}\ (Ba^+)$

b: $I_d = 5d\ ^2D_{5/2}\ (Ba^+)$

Die Parameter θ_{jk} und die Quantendefekte μ_α sind in Übereinstimmung mit den Resultaten einer von M.Aymar durchgeführten neuen MQDT /73/.

Reihenfolge der Multiplikationen der Rotationsmatrizen $R(\theta_{jk})$ abhängen. Die Anpassung der berechneten an die gemessenen Termlagen und Entwicklungskoeffizienten wurde durch die Variation der Winkel θ_{jk} vorgenommen. Die Ionisierungsenergie I_s der 6s nd Serien wurde Referenz /9/ entnommen und nicht variiert, damit liegen die Eigenquantendefekte μ_1 und μ_2 fest und können nur innerhalb kleiner Grenzen geändert werden. Der Eigenquantendefekt μ_3 wird durch die Wahl der Ionisierungsenergie I_d festgelegt, so daß die einzigen freien Parameter die Winkel θ_{jk} sind. In dem hier behandelten Energiebereich ($20 \leq n \leq 50$) liegt nur ein Zustand der 5d n'd Serien, so daß zur Beschreibung der 6s nd $^{1,3}D_2$ Rydbergzustände drei Kanäle ausreichen. Wählt man die Energie des 5d $^2D_{3/2}$ Zustandes des Ba^+-Ions als Seriengrenze des 5d n'd J=2 Kanals, so folgen die mit dem Index a gekennzeichneten Werte in Tabelle 14. Die mit dem Index b bezeichneten Winkel und Eigenquantendefekte ergeben sich unter der Annahme, daß die 5d n'd J=2 Serie gegen das 5d $^2D_{5/2}$ Ionisationslimit konvergiert. Innerhalb des Drei-Kanal-Modells sind beide Parametersätze gleichwertig und beschreiben dieselbe physikalische Situation. Wie Tabelle 14 zeigt, hängen bei der hier durchgeführten Drei-Kanal-Analyse die Winkel θ_{jk} auch von der Wahl der Ionisierungsgrenze I_d ab, die angegebenen Werte lassen sich stetig ineinander überführen. Der Winkel θ_{12}, der die Kopplung der $|6s\ nd\ ^1D_2\rangle$ und $|6s\ nd\ ^3D_2\rangle$ Kanäle beschreibt, ist immer von null verschieden. Das Vorzeichen dieses Winkels wird durch die Festlegung der absoluten Phase der Wellenfunktion bestimmt. Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, werden diejenigen Entwicklungskoeffizienten, deren Betrag am größten ist, positiv gewählt. Wegen des Ansatzes für die Wellenfunktion (Gleichung 40) sind deshalb $Z_{\alpha=1}(^1D_2) = \Lambda(^1D_2)$ und $Z_{\alpha=2}(^3D_2) = \Lambda(^3D_2)$ positiv.

Die Figuren 38 und 39a zeigen die gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Termlagen und



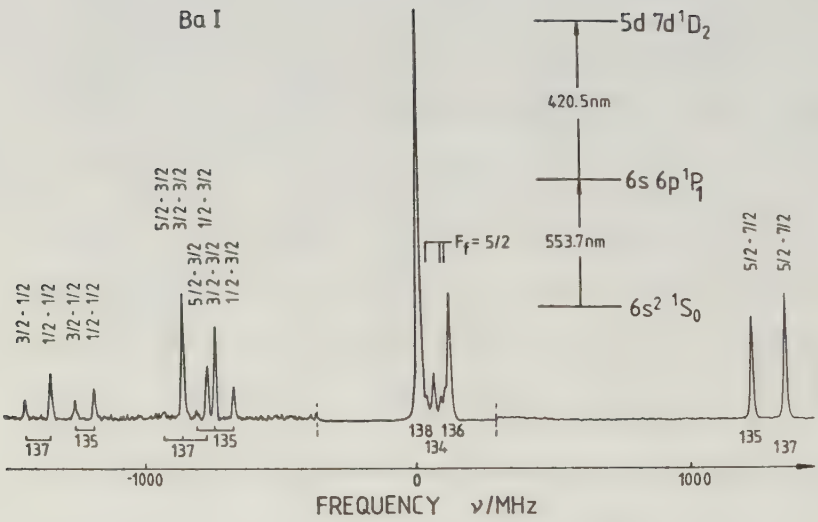
Figur 39 Experimentelle (Kreise) und berechnete (Punkte) Singulett-Triplett-Mischungsparameter Ω. Stimmen die berechneten und die aus der Hyperfeinstruktur bestimmten Parameter innerhalb der Fehlergrenzen überein, wurde das Symbol + verwendet.

a) Die Werte wurden mit den in Tabelle 14 angegebenen Parametern berechnet.

b) Der Winkel θ_{12} wurde null gesetzt.

c) Das relative Vorzeichen von θ_{13} und θ_{23} wurde geändert.

Singulett-Triplett-Mischungsparameter Ω. Setzt man den Winkel $\theta_{12} = 0$ und läßt alle anderen Parameter (Tabelle 14) unverändert, so ergibt sich eine konstante Differenz zwischen berechneten und experimentellen Singulett-Triplett-Mischungen (Figur 39b). Da der Winkel θ_{12} die Wechselwirkung der beiden 6s nd Kanäle beschreibt, wird der von der Hauptquantenzahl n unabhängige Beitrag als derjenige Anteil der Singulett-Triplett-Mischung interpretiert, der durch die auch in Abwesenheit doppelt angeregter Zustände vorhandenen Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird. Die Resonanz dagegen wird durch die Konfigurationswechselwirkung der 6s nd $^{1,3}D_2$ Zustände mit den 5d 7d J=2 Störzustand verursacht. Die Verschiebung der Position der berechneten Resonanz in Figur 39b wird durch die Änderung des Charakters des Zustandes mit der Hauptquantenzahl n = 26 hervorgerufen. Die in den Figuren 39b und 39c bei n = 26 eingetragenen berechneten Werte entsprechen einem $^3D_2$ Zustand. Die Änderung des relativen Vorzeichens der Winkel θ_{13} und θ_{23} ergibt die in Figur 39c eingetragenen Koeffizienten Ω. Aus den Abweichungen von den experimentellen Mischungskoeffizienten folgt unmittelbar, daß aus den Hyperfeinstrukturmessungen das relative Vorzeichen der die Konfigurationswechselwirkung beschreibenden Winkel θ_{13} und θ_{23} bestimmt werden kann. Der wesentliche Punkt ist die Tatsache, daß die drei Parametersätze, die verschiedene Wellenfunktionen liefern (Fig. 39a,b,c), dem identischen Lu-Fano-Plot (Fig. 38) entsprechen. Aus den Energielagen der Zustände kann daher die Singulett-Triplett-Mischung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung (θ_{12}) nicht bestimmt werden, außerdem sind die Termlagen unempfindlich gegenüber dem Vorzeichen der Mischungsamplitude Ω. Aus dem Vorzeichen des Energieabstandes $\Delta E_{ST} = E(ms\ nd\ ^1D_2) - E(ms\ nd\ ^3D_2)$ der ms nd Feinstrukturkomponenten kann im Gegensatz zu der Erklärung in Referenz /59/ das Vorzeichen der Singulett-Triplett-Mischung nicht bestimmt werden, denn die in den Figuren 39a und 39c dargestellten berechneten



Figur 40 Das dargestellte Spektrum des 5d 7d $^1D_2$ Störzustandes wurde mit Hilfe der optisch-optischen Doppelresonanz (Abschnitt 2.2.1) gemessen.

Entwicklungskoeffizienten Ω entsprechen denselben Energieabständen ΔE_{ST}, nur bei n = 26 ändert sich die Zuordnung und damit das Vorzeichen von ΔE_{ST}.

Die beobachteten Diskrepanzen mit der Neun-Kanal-Quantendefekt-Theorie /9/ (Fig. 36) lassen sich wie folgt erklären. In allen disher durchgeführten MQDT-Analysen der Erdalkalien /9,29,69,70/ wurde die auch in Abwesenheit doppelt angeregter Zustände vorhandene Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt, d.h. der Winkel θ_{12} null gesetzt. Daß die Bestimmung des Vorzeichens aus der Analyse der Termlagen nicht möglich ist, zeigen die Figuren 39a und 39c, die identischen Termlagen entsprechen. Im Strontium macht sich die Vernachlässigung des Winkels θ_{12} nicht bemerkbar, da im Sr wegen der geringeren Masse die SL-Kopplung besser als im Ba erfüllt ist. Das relative Vorzeichen der beiden Winkel, die die Wechselwirkung der $|5s\,nd\,{}^1D_2\rangle$ und $|5s\,nd\,{}^3D_2\rangle$ Kanäle mit dem Störzustand beschreiben, wurde zufällig richtig gewählt /69/.

Es konnte gezeigt werden, daß die einheitliche Beschreibung der Termlagen und der Hyperfeinstruktur mit der MQDT möglich ist. Aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung läßt sich die Wechselwirkung der beiden 6s nd ${}^{1,3}D_2$ Rydbergserien und damit der Winkel θ_{12} bestimmen. Außerdem kann das relative Vorzeichen der Winkel θ_{13} und θ_{23} aus der Hyperfeinstruktur abgeleitet werden. Die gleichzeitige Beschreibung der Termlagen und Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Rydbergzustände liefert wesentliche neue Informationen und dient dazu, die Vorhersagen der MQDT-Analysen in Bezug auf die Wellenfunktionen zuverlässiger zu machen. Das folgende Beispiel stützt diese Schlußfolgerung.

Die aus der Drei-Kanal-Analyse vorhergesagten Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen sind in Widerspruch mit Koeffizienten, die aus Messungen der Stark-Verschiebung des 5d 7d ${}^1D_2$ Störzustandes abgeleitet

	$\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi$			
	7/2	5/2	3/2	1/2
A = 137	1105	-220	-1158	-1709
A = 135	916	-267	-1104	-1602

Tabelle 15a Frequenzabstände der Hyperfeinkomponenten F_f vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für den 5d 7d $^1D_2$ Zustand. Die Abstände sind in MHz angegeben, der Fehler beträgt ±10 MHz.

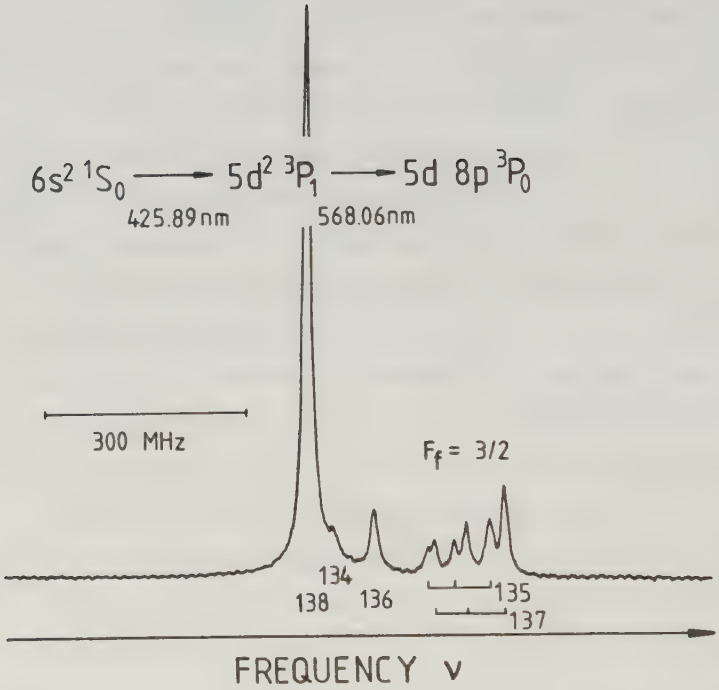
A	$\delta\omega_2^{A-138}/2\pi$
134	-133(3)
135	-94(5)
136	-59(3)
137	-27(5)

Tabelle 15b Isotopieverschiebungen im 6s 6p $^1P_1 \rightarrow$ 5d 7d $^1D_2$ Übergang. Die Frequenzabstände sind in MHz angegeben.

	Λ	Ω	ε
Drei-Kanal-Analyse	0.69	-0.30	0.66
Hyperfeinstruktur	0.71(3)	-0.30(3)	±0.64(3)
Lebensdauer	0.66	±0.48	±0.58
Stark-Verschiebung	0.46	±0.62	±0.64

Tabelle 16 Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion des 5d 7d $^1D_2$ Zustandes, der bei der Energie E = 41,841.66 cm^{-1} liegt.

wurden /52/. Aus diesem Grund wurden die Hyperfeinstruktur und die Isotopieverschiebungen des 5d 7d $^1D_2$ Zustandes gemessen /14/. Das Spektrum dieses Störzustandes ist in Figur 40 dargestellt, die gemessenen Aufspaltungen sind in den Tabellen 15a und 15b zusammengestellt. Der s-Charakter des 5d 7d $^1D_2$ Zustandes ergibt sich nach Gleichung 28 zu $\{\Lambda(5d\,7d\,^1D_2)\}^2 + \{\Omega(5d\,7d\,^1D_2)\}^2 = 0.59(5)$, die Steigung m(5d 7d $^1D_2$) im King-Diagramm ist 0.09(3). Aus den experimentell bestimmten A-Faktoren ^{135}A = 336(8) MHz und ^{137}A = 375(8) MHz lassen sich mit Hilfe von Gleichung 42 die in Tabelle 16 gelisteten Entwicklungskoeffizieneten Λ, Ω und ε berechnen. Zum Vergleich sind außerdem die Ergebnisse der Drei-Kanal-Quantendefekt-Analyse, der Lebensdauermessungen und der Messung der Stark-Verschiebung angegeben. Wie Tabelle 16 zeigt, sind die Vorhersagen der Drei-Kanal-Analyse in guter Übereinstimmung mit den aus der Hyperfeinstruktur und den Isotopieverschiebungen abgeleiteten Mischungskoeffizienten. Der aus der Stark-Verschiebung und der Lebensdauermessung bestimmte gesamte 6s-Charakter $\Lambda^2 + \Omega^2$ stimmt mit den anderen Methoden gut überein, die einzelnen Amplituden Λ und Ω weichen jedoch deutlich von den Ergebnissen der MQDT und der Hyperfeinstrukturmessungen ab. Diese Diskrepanzen zeigen, daß die Interpretation der Lebensdauermessungen und Stark-Verschiebungen verbessert werden muß.

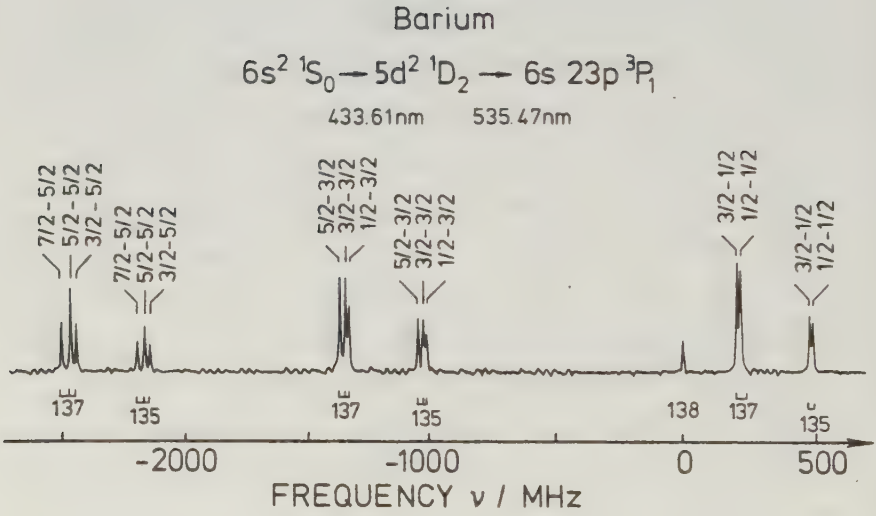


Figur 41 Doppler-freies Spektrum des 5d 8p $^3P_0$ Zustandes. Von dem $5d^2\ ^3P_1$ Zwischenzustand, der mit Hilfe eines M1-Überganges bevölkert wurde, können Endzustände ungerader Parität mit den Drehimpulsen J = 0, 1 und 2 erreicht werden. Im Gegensatz zu den E2-E1-Anregungen erlaubt die M1-E1-Kaskade die Spektroskopie von Endzuständen mit der Drehimpulsquantenzahl J = 0. Die Aufspaltung der ungeraden Isotope ^{135,137}Ba wird vom Zwischenzustand verursacht.

3.6 Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung der 6s np $^{1,3}P_1$ Serien

Die 6s np $^{1,3}P$ Rydbergserien werden durch eine Vielzahl von doppelt angeregten Zuständen der 5d 4f, 5d 7p und 5d 8p Konfigurationen gestört /29/, so daß eine komplizierte Abhängigkeit der Hyperfeinstrukturaufspaltung von der Hauptquantenzahl n erwartet wird. Eine weitere Besonderheit ist der 5d 8p $^1P_1$ Störzustand, der nur wenige Wellenzahlen unterhalb der ersten Ionisationsgrenze liegt. Der Einfluß dieses doppelt angeregten Zustandes reicht bis zu niedrigen Hauptquantenzahlen (n = 20) der 6s np $^{1,3}P_1$ Serien und erstreckt sich außerdem weit in das Kontinuum ($\simeq$400 cm^{-1}). Für die J = 1 Serien ungerader Parität wurde eine MQDT-Analyse durchgeführt, so daß die aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s np $^1P_1$ Serie abgeleiteten Wellenfunktionen mit den MQDT-Wellenfunktionen /29/ verglichen werden konnten.

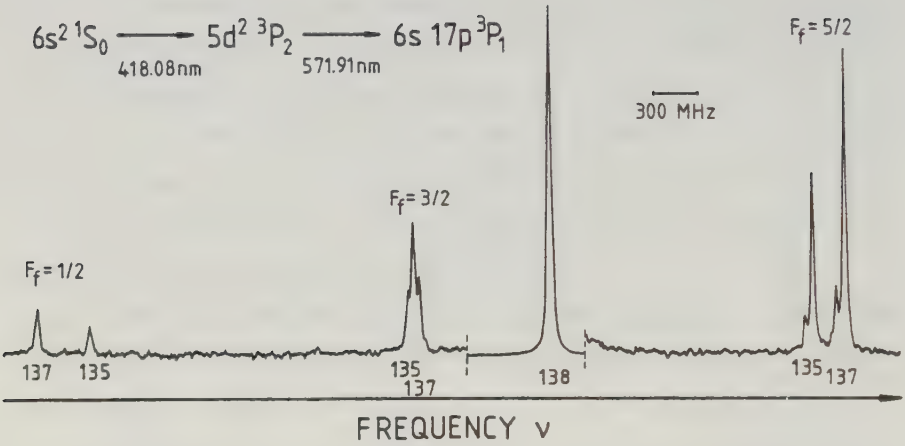
Zur Messung der Hyperfeinstruktur der Rydbergserien ungerader Parität wurde die in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Zwei-Stufen-Anregung verwendet. Vor der Diskussion der Abhängigkeit der Hyperfeinaufspaltung der 6s np $^1P_1$ Zustände von der Hauptquantenzahl n soll anhand ausgewählter Beispiele demonstriert werden, daß Übergänge höherer Ordnung in der Doppler-freien Spektroskopie universell einsetzbar sind. Das in Figur 41 dargestellte Spektrum des 5d 8p $^3P_0$ Zustandes zeigt, daß auch Niveaus ungerader Parität mit dem Drehimpuls J = 0 vom $6s^2\ ^1S_0$ Grundzustand erreicht werden können. Der erste Schritt, ein 'spinverbotener' magnetischer Dipolübergang, regt das Atom vom Grundzustand in den $5d^2\ ^3P_1$ Zwischenzustand an. Da dieser Zustand wegen der nicht exakt geltenden SL-Kopplung auch Singulett-Anteile enthalten kann, wurde der Ausdruck 'spinverboten' in Anführungszeichen gesetzt. Der zweite Schritt, ein elektrischer Dipolübergang, führt in den 5d 8p $^3P_0$ Endzustand. Die für



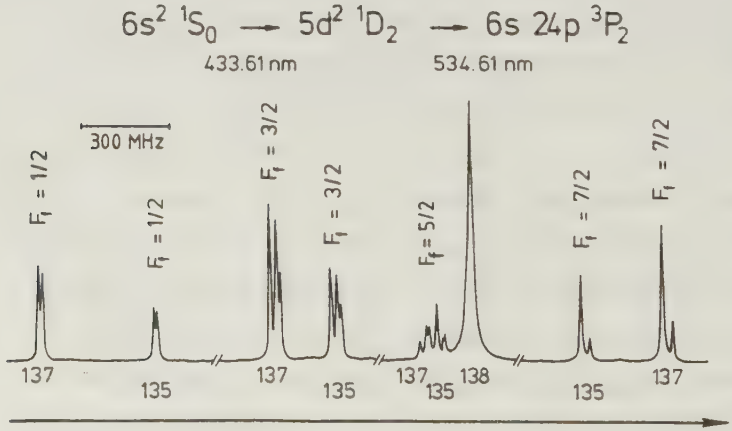
Figur 42 Hyperfeinstrukturaufspaltung des 6s 23p $^3P_1$ Zustandes. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist wegen der hyperfeininduzierten Wechselwirkung mit dem 6s 23p $^3P_2$ Zustand für die ungeraden Isotope wesentlich größer als für die geraden Isotope.

diese Zwei-Stufen-Anregung benötigten Wellenlängen der beiden Laser sind in der Figur angegeben. Da bei der Zwei-Stufen-Anregung die Struktur der drei mit der Strahlung wechselwirkenden Zustände im Spektrum erscheint (Abschnitt 2.2.4), beobachtet man bei der $6s^2\,{}^1S_0 \rightarrow 5d^2\,{}^3P_1 \rightarrow 5d\,8p\,{}^3P_0$ Kaskade die um den Faktor $(\omega_1 - \omega_2)/\omega_1$ verringerte Hyperfeinstrukturaufspaltung des Zwischenzustandes für die ungeraden Isotope $^{135,137}Ba$ (Abschnitt 2.2.4).

Figur 42 zeigt das Spektrum des $6s\,23p\,{}^3P_1$ Zustandes, die Anregung wurde durch die Kombination eines elektrischen Quadrupolüberganges mit einem elektrischen Dipolübergang vorgenommen. Das $6s\,23p\,{}^3P_1$ Niveau ist das einzige der $6s\,np\,{}^3P_1$ Serie, das über den $5d^2\,{}^1D_2$ Zwischenzustand erreicht werden konnte. Die Amplitude des Signals des Isotopes ^{138}Ba zeigt die geringe Oszillatorenstärke der $5d^2\,{}^1D_2 \rightarrow 6s\,np\,{}^3P_1$ Übergänge im Vergleich zu den Anregungen der $6s\,np\,{}^1P_1$ Zustände (Fig. 16, Fig. 45). Die Zuordnung des Signals zum Isotop ^{138}Ba wurde durch die Messung der Frequenzabstände mit den beiden in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen experimentellen Anordnungen vorgenommen. Das Spektrum des $6s\,23p\,{}^3P_1$ Zustandes wird durch den nur 3 GHz entfernten $6s\,23p\,{}^3P_2$ Zustand stark beeinflußt. Die hyperfeininduzierte Wechselwirkung hat zur Folge, daß die Wellenfunktionen der ungeraden Isotope $^{135,137}Ba$ von denen der geraden Isotope verschieden sind (Abschnitt 3.3). Es kommt daher zu einer Abstossung von Hyperfeinkomponenten mit derselben Drehimpulsquantenzahl F_f. Dieses Verhalten wurde bereits am Beispiel der $6s\,ns$ und $6s\,nd$ Rydbergzustände diskutiert. Die im Vergleich zu den geraden Isotopen veränderten Wellenfunktionen der ungeraden Isotope führen außerdem zu einer Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Dieser Sachverhalt kommt in dem Spektrum des $6s\,23p\,{}^3P_1$ Zustandes (Fig. 42) besonders eindrucksvoll zum Ausdruck. Trotz der um eine Größenordnung geringeren Häufigkeit der ungeraden Isotope $^{135,137}Ba$ und der Verteilung der Oszillatorenstärke auf viele Hyperfein-



Figur 43 Hyperfeinstruktur des 6s 17p $^3P_1$ Zustandes. Der erste Schritt, der in den $5d^2$ $^3P_2$ Zwischenzustand führt, ist ein 'spinverbotener' elektrischer Quadrupolübergang.

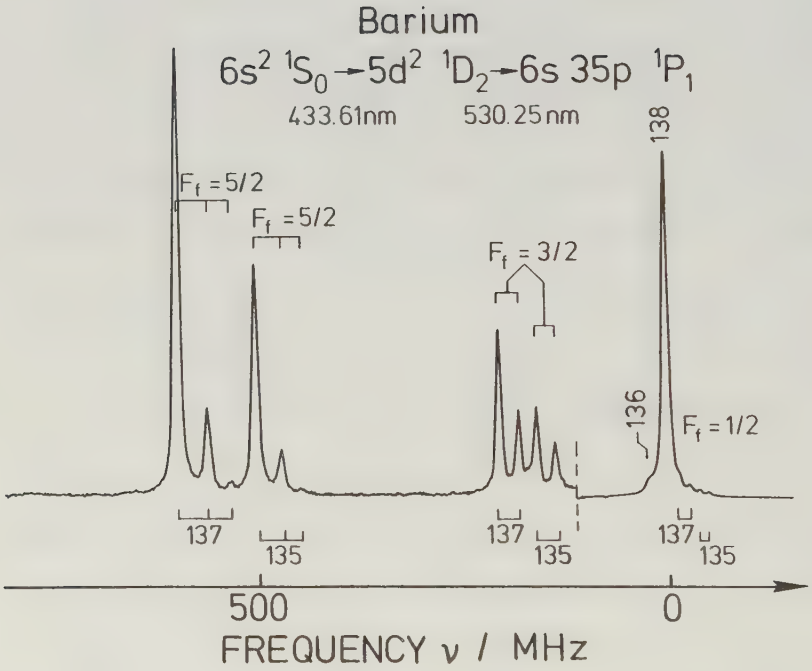


Figur 44 Hyperfeinstruktur des 6s 24p $^3P_2$ Niveaus. Die Zwei-Stufen-Anregung wurde über den $5d^2$ $^1D_2$ Zwischenzustand vorgenommen.

übergänge haben die von den ungeraden Isotopen verursachten Signale größere Amplituden als das Signal des Isotopes ^{138}Ba.

Der einzige Zustand der 6s np $^3P_1$ Serie, der vom $5d^2\ ^1D_2$ Zwischenzustand angeregt werden konnte, ist der zuletzt beschriebene 6s 23p $^3P_1$ Zustand. Zur Untersuchung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der anderen $^3P_1$ Niveaus ist die Zwei-Stufen-Anregung über den $5d^2\ ^3P_2$ Zwischenzustand von Vorteil. Das in Figur 43 dargestellte Spektrum der $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^3P_2 \rightarrow$ 6s 17p $^3P_1$ Kaskade zeigt, daß die Kombination eines 'interkombinationsverbotenen' elektrischen Quadrupolüberganges mit einem elektrischen Dipolübergang das Studium der Aufspaltung der 6s np $^3P_1$ Rydbergzustände ermöglicht. Die Hyperfeinstruktur der 6s np $^3P_2$ Rydbergzustände wurde nur für diejenigen Hauptquantenzahlen n gemessen, wo der Energieabstand zu einer anderen Feinstrukturkomponente ($^{1,3}P$) mit der Hyperfeinkopplungskonstanten a_{6s} vergleichbar ist. Um in diesem Fall die hyperfeininduzierten Effekte korrigieren zu können, ist die Kenntnis der Aufspaltungen der beiden wechselwirkenden Niveaus von Vorteil. Figur 44 zeigt das Spektrum des 6s 24p $^3P_2$ Zustandes. Der Frequenzabstand der F_f = 1/2 und 7/2 Komponenten des Isotopes ^{137}Ba beträgt etwa 6 GHz. Aus der vorangegangenen Diskussion folgt, daß der Einsatz von M1- oder E2-Übergängen in der hochauflösenden Spektroskopie die Möglichkeit zur Untersuchung vorher nicht zugänglicher atomarer Zustände eröffnet.

Bei der systematischen Untersuchung der Hyperfeinstruktur der 6s np $^1P_1$ Serie wurde eine Variation der Oszillatorenstärke der $5d^2\ ^1D_2 \rightarrow$ 6snp $^1P_1$ Übergänge um zwei Größenordnungen beobachtet. Zwischen n = 10 und n = 20 nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit nur langsam ab, bei n = 23 wurde ein Minimum beobachtet. Mit weiter anwachsender Hauptquantenzahl n nimmt die Oszillatorenstärke wieder zu. Dieses Verhalten des Wirkungsquerschnittes für die Absorption wurde



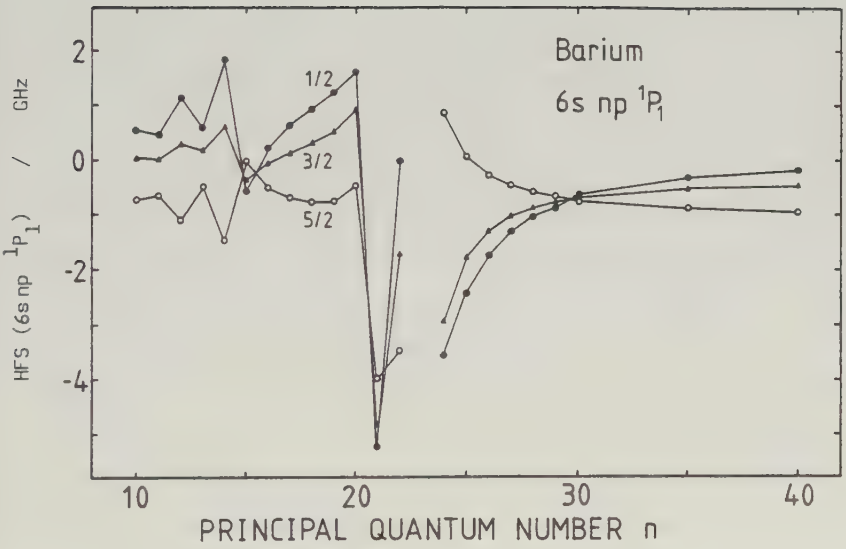
Figur 45 Hyperfeinstrukturaufspaltung des 6s 35p $^1P_1$ Zustandes.

bei der Bestimmung der Termlagen der 6s np Zustände bereits beobachtet /29,71/ und ist auf den nahe der ersten Ionisierungsgrenze liegenden 5d 8p $^1P_1$ Störzustand zurückzuführen. Das Minimum wird als Fano-Minimum /72/ bezeichnet und durch die destruktive Interferenz der 5d n'p und 6s np Kanäle hervorgerufen. Die Stelle, an der das Fano-Minimum auftritt, hängt von dem Anfangszustand ab, denn die Wellenfunktion dieses Zustandes geht in das Übergangsmatrixelement ein. Ausgehend vom 6s 7s $^1S_0$ Zwischenzustand wurde das Fano-Minimum bei n = 32,33 gefunden /29/, während bei der Anregung der 6s np $^1P_1$ Niveaus vom Grundzustand /71/ das Minimum der Oszillatorenstärke bei n = 23,24 liegt. Obwohl in dieser Arbeit die 6s np $^1P_1$ Rydbergzustände vom $5d^2$ $^1D_2$ Zustand bevölkert wurden, stimmen die Hauptquantenzahlen (n = 23,24), bei denen das Fano-Minimum liegt, mit den Beobachtungen in Referenz /71/ überein. Die Entscheidung, ob diese Übereinstimmung zufällig ist, kann zur Zeit nicht getroffen werden.

Das in Figur 16 (Abschnitt 2.2.3) dargestellte Spektrum des 6s 17p $^1P_1$ Zustandes ist typisch für die Hauptquantenzahlen $10 \leq n \leq 20$, während Figur 45 ein für große Hauptquantenzahlen ($n \geq 30$) charakteristisches Spektrum zeigt. In dem Bereich von n = 21 bis 24 dominieren die hyperfeininduzierten Wechselwirkungen, so daß sich für diese Zustände komplizierte Aufspaltungen ergeben. Die Abhängigkeit der Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s np $^1P_1$ Rydbergserie von der Hauptquantenzahl ist in Figur 46 dargestellt, die entsprechenden Frequenzabstände sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Diese Tabelle enthält bereits die um die Beiträge des ersten Überganges und des Zwischenzustandes korrigierten Frequenzabstände, die Messdaten der $6s^2$ $^1S_0$ → $5d^2$ $^1D_2$ → 6s np $^1P_1$ Kaskade für die beiden verschiedenen geometrischen Anordnungen des Experimentes sind im Anhang III (Tabellen Ia, Ib) gelistet. In dem Bereich der Hauptquantenzahlen $10 \leq n \leq 15$ liegen fünf doppelt

$6s\,np\ ^1P_1$	λ_2/nm	Energie/cm^{-1}	$\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi$			$\delta\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi$		
			5/2	3/2	1/2	5/2	3/2	1/2
n = 10	615.400	39,311.65	-739	53	539	-673	37	470
11	591.023	39,981.88	-655	28	448	-598	14	387
12	575.817	40,428.67	-1098	295	1130	-998	246	994
13	564.870	40,765.25	-498	177	598	-451	155	529
14	557.750	40,991.24	-1465	623	1851	-1331	536	1636
15	551.829	41,183.62	-30	-367	-570	-43	-344	-527
16	548.071	41,307.87	-508	-51	222	-477	-69	179
17	544.989	41,411.05	-691	136	621	-646	95	532
18	542.525	41,494.39	-768	306	924	-725	241	798
19	540.535	41,562.25	-756	527	1236	-730	429	1072
20	538.907	41,618.14	-463	927	1628	-509	768	1417
21	537.559	41,664.67	-3973	-4825	-5216	-3492	-4295	-4669
22	536.429	41,703.86	-3474	-1717	12	-3022	-1342	343
(23	535.466	41,737.38	-2793	-1683	-139	-2455	-1333	169)
24	534.665	41,765.36	858	-2944	-3562	792	-2545	-3154
25	533.961	41,790.02	62	-1784	-2427	88	-1532	-2129
26	533.353	41,811.37	-281	-1289	-1736	-225	-1103	-1514
27	532.822	41,830.05	-465	-1027	-1304	-392	-882	-1130
28	532.356	41,846.48	-584	-873	-1023	-499	-750	-882
29	531.945	41,861.00	-657	-764	-821	-565	-655	-702
30	531.581	41,873.87	-716	-695	-681	-621	-598	-582
35	530.252	41,921.02	-878	-530	-326	-767	-455	-269
40	529.435	41,950.12	-953	-473	-187	-834	-403	-145

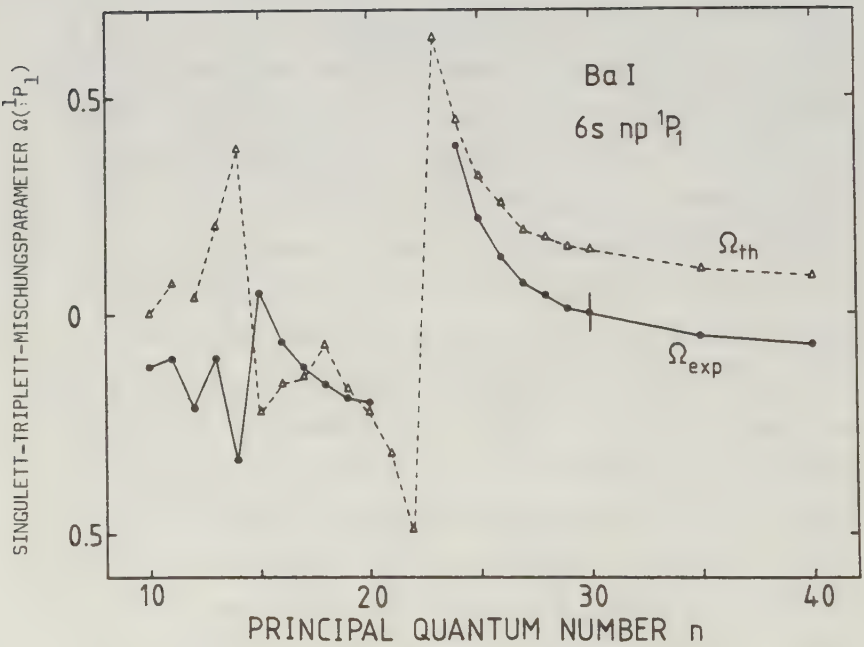
Tabelle 17 Die Positionen $\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi$ der Hyperfeinkomponenten F_f ergeben sich aus den Messdaten (Tabellen Ia, Ib) unter Verwendung von Gleichung 15. Die Termlagen der $6s\,np\ ^1P_1$ Niveaus wurden Referenz /29/ entnommen. Bei n = 23 ist die Struktur des $^3P_1$ Zustandes (Fig. 42) eingetragen, von dem $6s\,23p\ ^1P_1$ Niveau konnten nur die F_f = 5/2 Linien beobachtet werden. Die endgültige Bezeichnung der $6s\,23p\ ^{1,3}P_1$ Zustände kann erst durch eine neue MQDT-Analyse festgelegt werden, da in Analogie zur 6s 26d Konfiguration die Singulett-Triplett-Mischung der 6s 23p J=1 Niveaus besonders ausgeprägt ist.



Figur 46 Verlauf der Hyperfeinstruktur der 6s np $^1P_1$ Serie als Funktion der Hauptquantenzahl n. Da bei n = 23 die Zuordnung nicht endgültig ist, wurde auf die Eintragung der Werte verzichtet. Alle anderen Frequenzabstände entsprechen den in Tabelle 17 angegebenen Positionen. Bei der Hauptquantenzahl n = 30 ist der Zustand exakt SL-gekoppelt, da die Aufspaltung verschwindet.

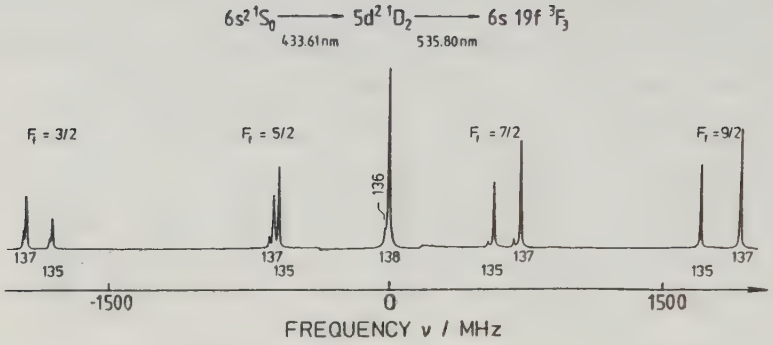
angeregte Störzustände, deren Einflüsse zu einem unregelmäßigen Verhalten der Hyperfeinstrukturaufspaltung führen. Zwischen n = 16 und n = 20 wächst die Aufspaltung stetig an, wechselt zwischen n = 20 und n = 24 das Vorzeichen und nimmt mit weiter steigender Hauptquantenzahl wieder ab. Nach dem Nulldurchgang bei n = 30 konvergiert die Hyperfeinstrukturaufspaltung gegen einen konstanten Wert. Bis auf die 6s 21p $^1P_1$ und 6s 22p $^1P_1$ Zustände, die im wesentlichen von der hyperfeininduzierten Wechselwirkung beeinflußt werden, spiegeln die Aufspaltungen der 6s np $^1P_1$ Rydbergzustände den Einfluß der Singulett-Triplett-Mischung der $^1P_1$ und $^3P_1$ Serien wieder. Die Wellenfunktionen der 6s np $^1P_1$ Zustände ergeben sich aus der Diagonalisierung des in Gleichung 38 angegebenen Hamiltonoperators. Um einen ersten Vergleich mit den MQDT-Wellenfunktionen durchführen zu können, wurde aus den A-Faktoren der 6s np $^1P_1$ Zustände mit Hilfe von Gleichung 43 (ϵ = 0) der Mischungskoeffizient $\Omega(^1P_1)$ berechnet. Bei dieser Auswertung ist zu beachten, daß die Intervallregel nicht für alle 6s np $^1P_1$ Zustände gilt. Die Abweichungen von der Landé'schen Intervallregel werden durch die hyperfeininduzierten Wechselwirkungen verursacht (Abschnitt 3.3), die bei der Beschreibung der Hyperfeinstrukturaufspaltung durch A- und B-Faktoren vernachlässigt werden. Wegen dieser Näherungen sind die in Figur 47 eingetragenen Werte für Ω_{exp} mit einem Fehler von $\simeq \pm 0.05$ behaftet. Da bei den Hauptquantenzahlen $21 \leq n \leq 23$ die hyperfeininduzierten Effekte dominieren, ist für diese Zustände die Anwendung der Gleichung 43 nicht möglich.

Die komplizierte n-Abhängigkeit des Singulett-Triplett-Mischungsparameters $\Omega(^1P_1)$ für kleine Hauptquantenzahlen wird, wie schon erwähnt, durch fünf in diesem Energiebereich liegende Störzustände verursacht. Die Form der Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung der 6s np $^1P_1$ und $^3P_1$ Serien wird von der MQDT /29/ richtig vorhergesagt (Fig. 47). Die nahezu konstante

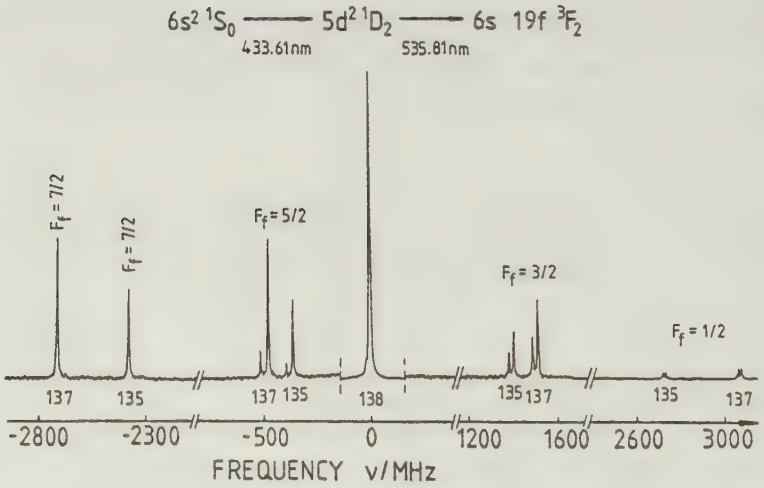


Figur 47 Berechnete (Dreiecke) und aus der Hyperfeinstruktur abgeleitete (Punkte) Singulett-Triplett-Mischungskoeffizienten. Die Werte Ω_{th} wurden unter Verwendung der in Referenz /69/ angegebenen MQDT-Parameter bestimmt. Der bei n=30 eingetragene Fehlerbalken gilt für alle experimentell bestimmten Koeffizienten und folgt aus den bei der Auswertung vorgenommenen Näherungen.

Differenz der berechneten und experimentellen Mischungsamplituden für Hauptquantenzahlen $10 \leq n \leq 13$ und $n \geq 26$ wird durch die Vernachlässigung des Wechselwirkungswinkels θ_{12} bei der MQDT-Analyse verursacht. Das Verschwinden dieses Winkels θ_{12}, der die Kopplung der 6s np $^1P_1$ und 6s np $^3P_1$ Kanäle beschreibt, bedeutet, daß die 6s np $^{1,3}P_1$ Zustände in Abwesenheit doppelt angeregter Störzustände exakt SL-gekoppelt sind. Daß diese Annahme für das Barium nicht zutrifft, wurde im letzten Abschnitt (3.5) bereits am Beispiel der 6s nd Serien gezeigt. Die Übereinstimmung der Vorzeichen der Mischungsparameter Ω im Bereich der Resonanz ist, wie auch bei den 5s nd Serien im Sr, zufällig, da das Vorzeichen von Ω nicht aus den Termlagen der 6s np $^{1,3}P_1$ Zustände abgeleitet werden kann. Die Messung der Hyperfeinstruktur der 6s np $^1P_1$ Serie eröffnet die Möglichkeit, die in Referenz /29/ durchgeführte MQDT-Analyse zu verbessern /74/ und diejenigen Wechselwirkungswinkel θ_{jk} zu bestimmen, die nicht aus den Energielagen der Zustände und den Oszillatorenstärken der in diese Zustände führenden Übergänge bestimmt werden können.



Figur 48 Hyperfeinstrukturaufspaltung des 6s 19f $^3F_3$ Zustandes. Das Spektrum wurde mit gegenläufigen Laserstrahlen gemessen.

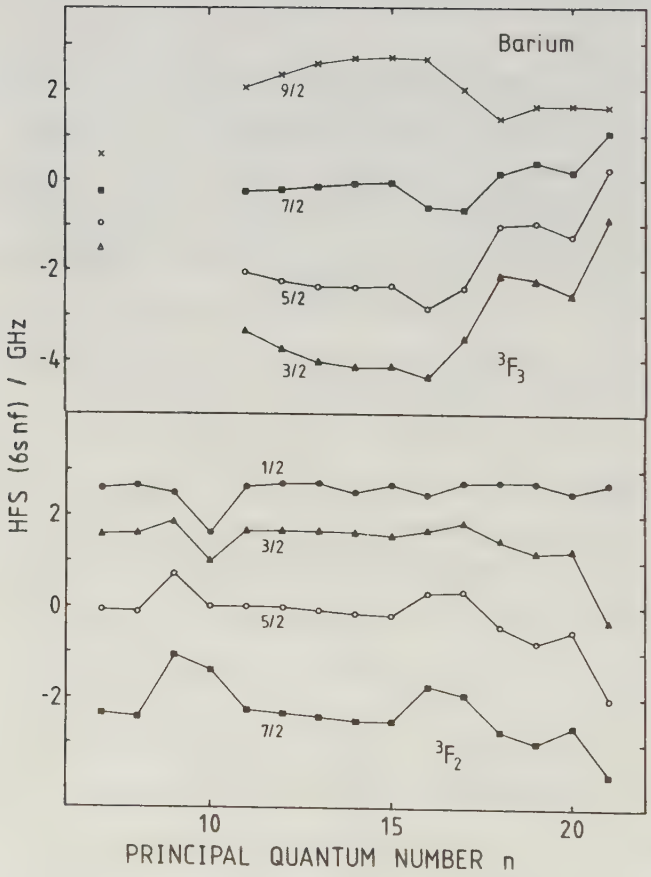


Figur 49 Hyperfeinstrukturaufspaltung des 6s 19f $^3F_2$ Zustandes. Als Nachweisinstrument wurde die thermionische Diode (Abschnitt 2.2.2, 2.2.3) verwendet.

3.7 Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s nf $^1F_3$ und $^3F_{2,3}$ Rydbergserien

Der Schwerpunkt der hochauflösenden Untersuchungen der 6s nf Serien war die Bestimmung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der $^1F_3$ Zustände. Während die Energielagen der $^1F_3$ Niveaus für $n \geq 17$ im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, sind die Termlagen der 6s nf $^3F_{2,3,4}$ Rydbergzustände schon länger bekannt /75/. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung der $^3F_{2,3}$ Zustände wurde für Hauptquantenzahlen $n \geq 20$ gemessen /27,28/, so daß die 6s nf $^3F_{2,3}$ Serien nur für $7 \leq n \leq 21$ untersucht wurden. Sowohl die Termlagen als auch die Hyperfeinstrukturaufspaltungen der ^3F Serien wurden mit Hilfe von im ultravioletten Spektralbereich liegenden Übergängen bestimmt. Die Anregung der 6s nf ^3F Rydbergzustände erfolgte von den metastabilen 6s 5d ^3D Niveaus. Da die Oszillatorenstärken der 6s 5d $^3D_{2,3} \rightarrow$ 6s nf $^1F_3$ Übergänge gering sind, konnten trotz der hohen Leistungen von Pulslasersystemen die $^1F_3$ Zustände nur bis zu der Hauptquantenzahl n = 16 /76/ beobachtet werden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Zwei-Stufen-Anregung über den 5d^2 $^1D_2$ Zwischenzustand zeichneten sich die zur 6s nf $^1F_3$ Rydbergserie gehörenden Zustände durch eine besonders hohe Anregungswahrscheinlichkeit aus. Die Amplituden der ^{138}Ba-Signale betrugen bis zu 1 V, das sich daraus ergebende Signal-Rausch-Verhältnis ist größer als 1000 : 1. Die 6s nf $^1F_3$ Zustände wurden deshalb trotz des geringen Durchstimmbereiches ($\approx$ 30 GHz) des cw-Farbstofflasers gefunden.

Die Figuren 48 und 49 zeigen typische Spektren der 6s nf $^3F_2$ und $^3F_3$ Serien. Beide Zustände wurden mit gegenläufigen Laserstrahlen spektroskopiert. Die Abhängigkeit der Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s nf $^3F_2$ und $^3F_3$ von der Hauptquantenzahl n ist in Figur 50 dargestellt. Die in der

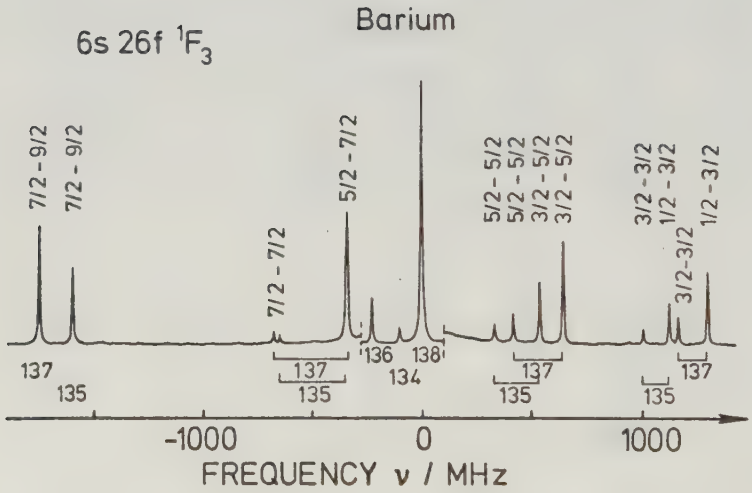


Figur 50 Dargestellt ist der Verlauf der Hyperfeinstrukturaufspaltung des Isotopes ^{137}Ba als Funktion der Hauptquantenzahl n für die 6s nf $^3F_3$ und $^3F_2$ Rydbergzustände. Die im Bild eingetragenen Werte sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Als Frequenznullpunkt wurden die Signale des Isotopes ^{138}Ba gewählt.

6s nf $^3F_3$	λ_2/nm	Energie/cm^{-1}	$\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi$				$\delta\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi$			
n			9/2	7/2	5/2	3/2	9/2	7/2	5/2	3/2
7	601.731	39,680.77	590	-251	-964	-1515	520	-243	-883	-1374
11	553.760	41,120.42	2066	-240	-2046	-3344	1830	-234	-1846	-3006
12	549.542	41,259.00	2351	-218	-2259	-3743	2079	-217	-2043	-3368
13	546.141	41,372.35	2568	-161	-2387	-4037	2276	-175	-2163	-3632
14	543.440	41,463.36	2691	-86	-2400	-4156	2384	-114	-2184	-3742
15	541.273	41,537.03	2687	-50	-2356	-4126	2378	-85	-2149	-3720
16	539.509	41,597.43	2662	-603	-2856	-4353	2361	-528	-2551	-3897
17	538.083	41,646.55	2035	-647	-2405	-3546	1802	-558	-2137	-3172
18	536.816	41,690.52	1363	171	-1035	-2128	1197	95	-993	-1955
19	535.800	41,725.74	1640	402	-946	-2308	1445	285	-943	-2150
20	534.931	41,756.06	1647	178	-1275	-2589	1465	103	-1211	-2369
21	534.197	41,781.75	1613	1049	228	-870	1425	848	40	-1020

6s nf $^3F_2$	λ_2/nm	Energie/cm^{-1}	$\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi$				$\delta\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi$			
			7/2	5/2	3/2	1/2	7/2	5/2	3/2	1/2
n = 7	601.822	39,678.26	-2311	-74	1581	2596	-2069	-69	1405	2306
8	582.172	40,239.10	-2416	-115	1604	2668	-2162	-104	1425	2368
9	569.718	40,614.58	-1045	747	1858	2482	-1049	600	1626	2202
10	560.744	40,895.49	-1380	13	1005	1600	-1246	-1	887	1421
11	554.270	41,103.79	-2253	19	1654	2638	-2030	1	1421	2339
12	549.749	41,252.22	-2342	-16	1671	2696	-2106	-29	1478	2391
13	546.250	41,368.67	-2414	-82	1641	2703	-2165	-81	1455	2398
14	543.508	41,461.04	-2499	-167	1599	2705	-2232	-147	1420	2398
15	541.331	41,535.05	-2502	-207	1553	2667	-2232	-181	1381	2364
16	539.467	41,598.88	-1746	306	1667	2441	-1610	234	1459	2165
17	538.051	41,647.63	-1930	341	1841	2701	-1778	259	1617	2396
18	536.841	41,689.54	-2730	-432	1443	2715	-2422	-358	1301	2410
19	535.813	41,725.28	-2992	-796	1179	2718	-2641	-650	1101	2406
20	534.973	41,754.58	-2616	-532	1240	2485	-2313	-436	1128	2203
21	534.201	41,781.59	-3692	-2026	-325	2712	-3246	-1683	-87	2404

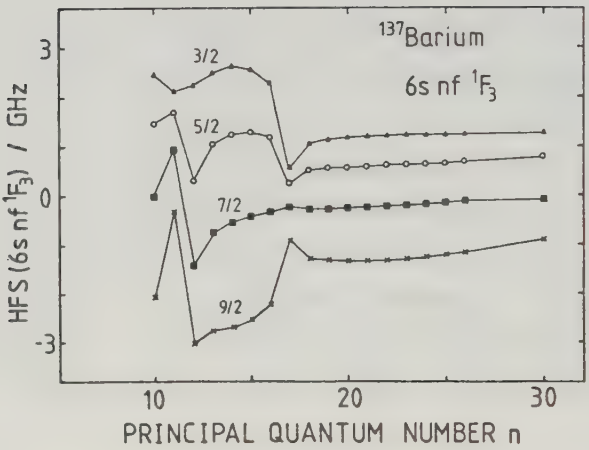
Tabelle 18 Abstände der Hyperfeinkomponenten F_f = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2 und 1/2 der ungeraden Isotope ^{135,137}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die 6s nf $^3F_{3,2}$ Serien. Die Größen $\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi$ ergeben sich aus den Messdaten (Tabellen VIIa, VIIb, VIIIa, VIIIb) mit Hilfe der Gleichung 15. Die Energielagen der Zustände sind Referenz /75/ entnommen.



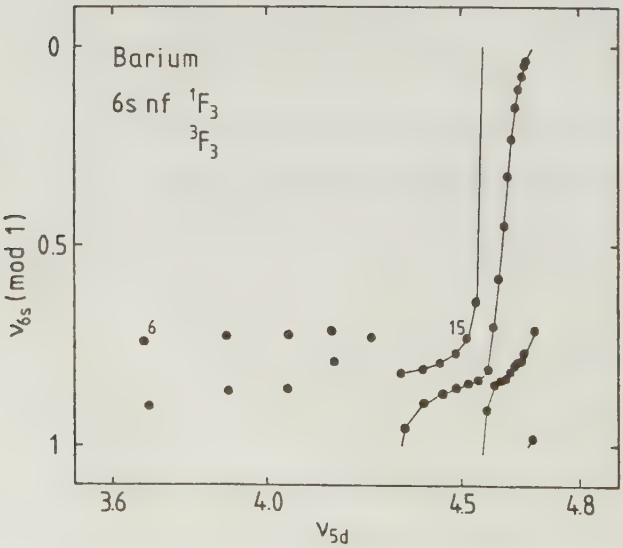
Figur 51 Hyperfeinstruktur des bei der Energie E = 41,873.13 cm^{-1} liegenden $^1F_3$ Zustandes. Die Zuordnung dieses Niveaus zur Hauptquantenzahl n = 26 ist wegen der starken Konfigurationswechselwirkungen nicht endgültig.

Zeichnung eingetragenen Werte sind in Tabelle 18 gelistet. Der Verlauf der Hyperfeinaufspaltung der $^3F_2$ Serie zeigt das Auftreten von Konfigurationswechselwirkungen bei den Hauptquantenzahlen n = 10 und n = 17, 18. Die Störung wird auch in den $^3F_3$ und $^1F_3$ (Fig. 52) Rydbergserien beobachtet, so daß der Drehimpuls des Störzustandes J = 3 sein muß. In der $^3F_2$ Serie führt diese Störung nur wegen der hyperfeininduzierten Kopplung der $^3F_2$ und $^3F_3$ Zustände zu einer Änderung der Aufspaltung. Ab n = 21 dominieren die hyperfeininduzierten Effekte in den ^3F Serien, wie die Abstossung der F_f = 7/2, 5/2 und 3/2 Komponenten deutlich zeigt (Fig. 50).

Ein für die 6s nf $^1F_3$ Rydbergzustände typisches Spektrum ist in Figur 51 dargestellt. Die zur $^1F_3$ Serie gehörenden Zustände wurden unter Verwendung der Kaskade $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\ nf\ ^1F_3$ untersucht. Das Spektrum (Fig. 51) wurde mit Hilfe von Laserstrahlen, die sich in dieselbe Richtung ausbreiten, gemessen. Wegen dieser experimentellen Anordnung sind die Signale der geraden Isotope $^{134,136,138}Ba$ deutlich getrennt, denn die Isotopieverschiebungen in beiden Übergängen addieren sich (Abschnitt 2.2.3, Fig. 16). Außerdem erscheint die um den Faktor $(\omega_2 + \omega_1)/\omega_1$ vergrößerte Aufspaltung des $5d^2\ ^1D_2$ Zwischenzustandes im Spektrum. Die Hyperfeinübergänge sind daher mit den Drehimpulsquantenzahlen F_i-F_f des Zwischen- und des Endzustandes bezeichnet. Die aus den gemessenen Positionen der Hyperfeinkomponenten (Tabellen VIa, VIb) abgeleiteten Hyperfeinaufspaltungen der 6s nf $^1F_3$ Rydbergzustände sind in Tabelle 19 gelistet. Die in dieser Tabelle zusammengestellten Werte sind für das Isotop ^{137}Ba in Figur 52 graphisch dargestellt. Für große Hauptquantenzahlen $n \geq 18$ ist die beobachtete Aufspaltung nahezu konstant. Bei n = 11 und zwischen n = 16 und n = 20 führt die Beimischung eines doppelt angeregten Niveaus zu einer Reduktion des 6s-Charakters der gestörten Zustände. Die Hyperfeinstruktur-



Figur 52 Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s nf $^1F_3$ Zustände als Funktion der Hauptquantenzahl n. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 19 gelistet.



Figur 53 Lu-Fano-Plot der J = 3 Zustände ungerader Parität.

aufspaltung der 6s nf $^1F_3$ Zustände mißt den 6s nf $^3F_3$ Anteil der Wellenfunktion, während die Isotopieverschiebung auf den gesamten s-Anteil empfindlich ist. Der bei der Energie E = 41,651.22 cm^{-1} liegende Zustand besitzt den geringsten s-Charakter aller J = 3 Niveaus und wurde deshalb vorläufig als doppelt angeregte Konfiguration bezeichnet (Tabelle 19). Nach der Beendigung der Messungen der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s nf $^1F_3$ Serie wurde die Existenz eines bisher nicht bekannten Zustandes bei der Energie E = 41,624(1) cm^{-1} aus den Stark-Aufspaltungen der 6s nd Serien abgeleitet /77/. Der Zustand hat mit hoher Wahrscheinlichkeit den Drehimpuls J = 3, so daß es sich um den die 6s nf $^{1,3}F_3$ Rydbergserien störenden Zustand handeln könnte. Die endgültige Entscheidung kann erst durch neue Messungen und eine MQDT-Analyse getroffen werden. Der in Referenz /75/ als 6s 10f $^3F_3$ identifizierte Zustand ist hier in Tabelle 19, in der die Aufspaltungen der $^1F_3$ Niveaus angegeben sind, zu finden. Diese neue Zuordnung wurde wegen des Vorzeichens der Hyperfeinstrukturaufspaltung dieses Zustandes (Fig. 52) vorgenommen. Die andere J = 3 Feinstrukturkomponente der 6s 10f Konfiguration wurde noch nicht beobachtet.

Um zu demonstrieren, daß die 6s nf $^{1,3}F_3$ Serien im Gegensatz zu früheren Annahmen /27/ stark gestört sind, wurden die effektiven Hauptquantenzahlen ν_s und ν_d in einem Lu-Fano-Plot dargestellt (Fig. 53). Die effektiven Hauptquantenzahlen ν_i folgen aus den Termwerten der J = 3 Zustände mit Hilfe von Gleichung 48. Als Ionisierungsgrenzen wurden die Werte I_s = 42,035.4 cm^{-1} und I_d = 46,908.89 cm^{-1} verwendet. Deutlich zu erkennen ist die bei der Hauptquantenzahl n = 17 auftretende Konfigurationswechselwirkung, die sich auch in der Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s nf $^{1,3}F_3$ Serien (Fig. 50, Fig. 52) zeigt. Da der Quantendefekt $\delta_s = 1 - \nu_s (\mathrm{mod}\ 1)$ auch für Hauptquantenzahlen $n \geq 18$ stark variiert, müssen die 6s nf $^{1,3}F_3$ Rydbergserien, ähnlich wie

6s nf $^1F_3$	λ_2/nm	Energie/cm^{-1}	$6\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi$				$6\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi$			
n			9/2	7/2	5/2	3/2	9/2	7/2	5/2	3/2
10	560.636	40,898.92	-2061	-7	1469	2468	-1889	-50	1282	2188
11	554.475	41,097.14	-334	951	1686	2121	-463	754	1458	1879
12	549.887	41,247.61	-3040	-1434	293	2241	-2671	-1194	356	1986
13	546.383	41,364.24	-2775	-739	1062	2513	-2465	-635	962	2228
14	543.656	41,456.04	-2690	-532	1265	2628	-2402	-469	1128	2330
15	541.507	41,529.04	-2540	-420	1297	2562	-2275	-379	1150	2270
16	539.836	41,586.20	-2210	-318	1192	2289	-1985	-293	1053	2030
5d nl	537.948	41,651.22	-1228	-194	612	1189	-1117	-196	527	1041
17	536.980	41,684.73	-908	-228	257	588	-834	-223	216	514
18	536.045	41,717.21	-1266	-254	521	1066	-1150	-245	448	938
19	535.250	41,744.92	-1308	-257	556	1141	-1190	-247	483	1002
20	534.550	41,769.38	-1320	-247	579	1174	-1199	-239	500	1029
21	533.918	41,791.53	-1321	-234	604	1200	-1204	-230	519	1053
22	533.353	41,811.37	-1312	-218	625	1218	-1199	-218	535	1067
23	532.840	41,829.42	-1285	-192	642	1227	-1175	-199	548	1076
24	532.380	41,845.64	-1253	-164	655	1232	-1151	-179	559	1077
25	531.970	41,860.11	-1198	-130	675	1236	-1108	-151	573	1079
26	531.602	41,873.13	-1150	-94	695	1242	-1065	-120	589	1082
30	530.479	41,912.95	-910	77	792	1282	-868	16	664	1110

Tabelle 19 Termlagen und Hyperfeinstrukturaufspaltungen der 6s nf $^1F_3$ Zustände. Ob die Identifikation des Zustandes bei der Energie 41,651.22 cm^{-1} als Störzustand richtig ist, muß durch eine MQDT-Analyse geklärt werden. In der Zwischenzeit wurde ein vermutlich zu den J = 3 Serien gehörendes Niveau bei der Energie E = 41,624(1) cm^{-1} gefunden /77/. Die Termlagen der $^1F_3$ Zustände für $7 \leq n \leq 16$ sind Referenz /76/ entnommen.

die 6s np $^{1,3}P_1$ Serien /29/, durch einen nahe der ersten Ionisierungsgrenze liegenden doppelt angeregten Zustand gestört sein. Um den Lu-Fano-Plot übersichtlicher zu gestalten, wurde ein Teil der Punkte durch Kurven verbunden. Die bei niedrigen Hauptquantenzahlen $6 \leq n \leq 10$ liegenden Zustände können jedoch nicht eindeutig an diese Kurven angeschlossen werden. Aus diesem Verhalten folgt, daß zwischen n = 9 und n = 11 nicht nur die Energie von einer der 6s 10f J = 3 Feinstrukturkomponenten unbekannt ist, sondern daß mindestens ein doppelt angeregter Zustand (J = 3) in diesem Bereich liegt.

Eine abschließende Analyse der hier vorgestellten Hyperfeinstrukturaufspaltungen und Termlagen der 6s nf $^{1,3}F_3$ mit Hilfe der MQDT ist zur Zeit nicht möglich, da wichtige Informationen über die Wechselwirkung mit anderen Kanälen fehlen.

4. Zusammenfassung

Im experimentellen Teil sind verschiedene methodische Entwicklungen der hochauflösenden, Doppler-freien Laserspektroskopie beschrieben. Allen Methoden gemeinsam ist die Verwendung von zwei schmalbandigen, durchstimmbaren cw-Farbstofflasersystemen:

i) Die Weiterentwicklung der Sättigungsspektroskopie zur intermodulierten Sättigungsspektroskopie /16/ liefert eine bessere spektrale Auflösung, die beobachtete Linienverschmälerung kann im Rahmen eines einfachen Ratengleichungsmodells beschrieben werden. Diese Untersuchungen wurden an den Na-D-Linien vorgenommen.

ii) Die optisch-optische Doppelresonanz /17/ basiert auf der Ausnutzung optischer Pumpeffekte, die mit Hilfe eines Ratengleichungsmodells auch quantitativ verstanden werden können. Die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um nahezu zwei Größenordnungen gegenüber einer konventionellen Absorptionsmessung schuf die Voraussetzung zur Untersuchung der Barium-Rydbergzustände gerader Parität bis zu hohen Hauptquantenzahlen (n = 80).

iii) In der hochauflösenden Laserspektroskopie an Atomen wurden verbotene Übergänge bis auf eine Ausnahme noch nicht beobachtet. Diese Ausnahme betrifft die Messung der Feinstruktur der 4f Zustände im Na /25/. In dieser Arbeit wurden die Hyperfeinstrukturaufspaltungen und Isotopieverschiebungen von zwei E2-Übergängen und einem M1-Übergang im Barium gemessen. Darüberhinaus wurde die einen verbotenen Übergang beinhaltende Zwei-Stufen-Anregung /74/ zur systematischen Untersuchung verschiedener Barium-Rydbergserien ungerader Parität eingesetzt.

Das Barium ist wegen der hohen Dichte doppelt angeregter Konfigurationen im gebundenen Teil des Spektrums ein besonders interessantes Zwei-Elektronen-System. Die physikalische Zielsetzung war das Studium der Konfigurationswechselwirkungen der 6s nℓ und 5d n'ℓ' Barium-Rydbergserien und ihrer Einflüsse auf die Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturaufspaltungen:

i) Durch die systematische Untersuchung der Isotopieverschiebungen als Funktion der Hauptquantenzahl n konnte gezeigt werden, daß die Elektronendichte am Kernort der 6s nℓ Zustände für $n \geq 11$ der des Ba-Ions im 6s-Grundzustand entspricht /11/. Die Verwendung theoretischer Resultate /34/ erlaubte die Angabe der Änderung der Elektronendichte am Kernort beim Übergang vom Ba ($6s^2$) zum Ba-Ion (6s). Die Isotopieverschiebungen konnten außerdem zur quantitativen Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen benutzt werden /11/.

ii) Die aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung der 6s ns $^3S_1$ Serie /12/ abgeleiteten Mischungskoeffizienten wurden später von einer MQDT-Analyse /39/ der J = 1 Rydbergserien gerader Parität bestätigt.

iii) Die hyperfeininduzierten Wechselwirkungen, die bereits 1932 /41,42/ beobachtet wurden, konnten auch in Anwesenheit von Konfigurationswechselwirkungen quantitativ erklärt werden /37/.

iv) Während die Isotopieverschiebung die Änderung der totalen s-Elektronendichte am Kernort mißt, ist die Hyperfeinstruktur von der Dichte der ungepaarten Spins abhängig. Daher kann aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung nicht nur die Konfigurationswechselwirkung, sondern auch die Singulett-Triplett-Mischung zwischen den 6s nℓ $^1L_\ell$ und 6s nℓ $^3L_\ell$ Rydbergserien bestimmt werden. In der Nähe eines doppelt angeregten Zustandes wurde zum ersten Mal eine dispersionsförmige Resonanz der Singulett-Triplett-Mischungs-

amplitude Ω beobachtet, die im Fall des Bariums durch die Konfigurationswechselwirkung der 6s nd $^{1,3}D_2$ Serien mit dem 5d 7d $^1D_2$ Zustand hervorgerufen wird. Ein Vergleich der Singulett-Triplett-Mischung Ω der 6s nd $^{1,3}D_2$ Serien mit den Vorhersagen der MQDT-Analyse dieser Serien zeigt starke Diskrepanzen. Wegen der falsche Berschreibung der Wellenfunktionen durch die MQDT /9/ wurde eine neue Analyse /15/ durchgeführt, die die beobachtete Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung richtig beschreibt. Zu diesem Zweck wurden erstmals experimentell bestimmte Amplituden von Wellenfunktionen in eine MQDT-Analyse eingeschlossen. Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe einer MQDT-Analyse, die nur Termlagen berücksichtigt, die Wechselwirkung der 6s nℓ $^1L_\ell$ und $^3L_\ell$ Kanäle nicht bestimmt werden kann, außerdem sind die Termlagen unempfindlich gegenüber dem Vorzeichen der durch die Konfigurationswechselwirkung verursachten Singulett-Triplett-Mischung. Die MQDT-Analysen, die eine numerische Beschreibung der Beobachtungen ermöglichen, zeigen , daß die beobachteten Resonanzen /4,10,59,(Abschnitt 3.6)/ durch Konfigurationswechselwirkungen mit doppelt angeregten Zuständen verursacht werden. Obwohl eine MQDT der quantitative Beschreibung der beobachteten Resonanzen der Singulett-Triplett-Mischung zuläßt, sind die ermittelten Parameter einer physikalischen Deutung nur schwer zugänglich. Es wäre daher wünschenswert, eine analytische Beziehung zwischen der Singulett-Triplett-Mischung Ω und den die Konfigurationswechselwirkung beschreibenden Matrixelementen abzuleiten.

v) In den 6s np $^{1,3}P_1$ Serien wurde, wie auch in den 6s nd $^{1,3}D_2$ Serien, eine Resonanz der Singulett-Triplett-Mischung beobachtet. Die aus der Hyperfeinstruktur abgeleiteten Wellenfunktionen eröffnen die Möglichkeit, die MQDT-Analyse der 6s np $^{1,3}P_1$ Serien /29/ zu ergänzen.

vi) Für die 6s nf $^{1,3}F$ Rydbergserien wurden erste Ergebnisse vorgestellt.

Referenzen

/1/ B.P. Stoicheff and E. Weinberger, Can. J. Phys. 57, 2143 (1979)

/2/ K. Niemax and L.R. Pendrill, J. Phys. B 13, L461 (1980)

/3/ L. Barbier and R.-J. Champeau, J. Phys. (Paris) 41, 947 (1980)

/4/ R. Beigang, E. Matthias, and A. Timmermann, Phys. Rev. Lett. 47, 326 (1981); Erratum 48, 290 (1982)

/5/ A. Timmermann: Doktorarbeit am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin (1982)

/6/ R. Beigang and A. Timmermann, Phys. Rev. A 25, 1496 (1982)

/7/ K. Lücke: Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin (1982)

/8/ J.J. Wynne and J.A. Armstrong, Comments At. Mol. Phys. 8, 155 (1979) und Referenzen in dieser Arbeit

/9/ M. Aymar and O. Robaux, J. Phys. B 12, 531 (1979)

/10/ H. Rinneberg and J. Neukammer, Phys. Rev. Lett. 49, 124 (1982)

/11/ J. Neukammer, E. Matthias, and H. Rinneberg, Phys. Rev. A 25, 2426 (1982)

/12/ J. Neukammer and H. Rinneberg, J. Phys. B 15, L425 (1982)

/13/ J. Neukammer and H. Rinneberg, J. Phys. B 15, 3787 (1982)

/14/ H. Rinneberg and J. Neukammer, J. Phys. B 15, L825 (1982)

/15/ H. Rinneberg and J. Neukammer, Phys. Rev. A 27, 1779 (1983)

/16/ J. Neukammer, H. Rinneberg and Z.X. Zhang, Opt. Comm. 38, 361 (1981)

/17/ J. Neukammer and H. Rinneberg, J. Phys. B 15, 2899 (1982)

/18/ M.S. Feld and A. Javan, Phys. Rev. 177, 540 (1969)

/19/ T.W. Hänsch, Non-linear Laser Spectroscopy, Proc. Int. School of Physics 'Enrico Fermi', Cours 64 ed N. Bloembergen (Amsterdam: Northholland), 17-86 (1977)

/20/ K.Shimoda, Appl. Phys. 1, 77 (1973)

/21/ M.E. Kaminsky, R.T. Hawkins, F.V. Kowalski, and A.L. Schawlow, Phys. Rev. Lett. 36, 671 (1976)

/22/ C. Delsart and J.-C. Keller, Opt. Comm. 15, 91 (1975)

/23/ C. Delsart and J.-C. Keller, Opt. Comm. 29, 297 (1979)

/24/ J.E. Bjorkholm and P.F. Liao, Phys. Rev. A 14, 751 (1976)

/25/ P.F. Liao and J.E. Bjorkholm, Phys. Rev. Lett. 36, 1543 (1976)

/26/ P. Grafström, J. Zhan-Kui, G. Jönsson, S. Kröll, C. Levinson, H. Lundberg and S. Svanberg, Z. Phys. A 306, 281 (1982)

/27/ E.R. Eliel: Doktorarbeit am Fachbereich Physik der Freien Universität Amsterdam (1982)

/28/ E.R. Eliel and W. Hogervorst, submitted to Phys. Rev. A

/29/ J.A. Armstrong, J.J. Wynne, and P. Esherick, J. Opt. Soc. Am. 69, 211 (1979)

/30/ B.M. Miles and W.L. Wiese, At. Data 1, 1 (1969)

/31/ K.C. Harvey and B.P. Stoicheff, Phys. Rev. Lett. 38, 537 (1977)

/32/ K. Heilig and A. Steudel, At. Data Nucl. Data Tables 14, 613 (1974)

/33/ G. Nowicki, K. Bekk, S. Göring, A. Hanser, H. Rebel, and G. Schatz, Phys. Rev. C 18, 2369 (1978)

/34/ M. Wilson, Phys. Lett. 65A, 213 (1978)

/35/ W. Jitschin and G. Meisel, Z. Phys. A 295, 37 (1980)

/36/ M. Aymar, P. Camus, M. Dieulin, and C. Morrillon, Phys. Rev. A 18, 2173 (1978)

/37/ H. Rinneberg, J. Neukammer, and E. Matthias, Z. Phys. A 306, 11 (1982)

/38/ P. Camus, M. Dieulin, and A.El Himdy, Phys. Rev. A 26, 379 (1982)

/39/ M. Aymar and P. Camus, Phys. Rev. A, in press

/40/ W. Becker, W. Fischer, and H. Hühnermann, Z. Phys. 216, 142 (1968)

/41/ H. Schüler und E.G. Jones, Z. Phys. 77, 801 (1932)

/42/ H. Casimir, Z. Phys. 77, 811 (1932)

/43/ R. Beigang, E. Matthias, and A. Timmermann, Z. Phys. A 301, 93 (1981)

/44/ H. Rinneberg, Z. Phys. A 302

/45/ T. Huhle: Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin (1980)

/46/ H. Rinneberg, T. Huhle, E. Matthias, and A. Timmermann, Z. Phys. A 295, 17 (1980)

/47/ J. Neukammer and H. Rinneberg, J. Phys. B 15, L723 (1982)

/48/ W. Fischer, M. Hartmann, H. Hühnermann, and H. Vogg, Z. Phys. 267, 209 (1974)

/49/ P.E.G. Baird, R.J. Brambley, K. Burnett, D.N. Stacey, D.M. Warrington, and G.K. Woodgate, Proc. R. Soc. London, Series A 365, 567 (1979)

/50/ P. Grafström, C.Levinson, H. Lundberg, and S. Svanberg; P. Grundevik and L. Nilsson; M. Aymar, Z. Phys. A 308, 95 (1982)

/51/ J.J. Wynne, J.A. Armstrong, and P. Esherick, Phys. Rev. Lett. 39, 1520 (1977)

/52/ T.F. Gallagher, W. Sandner, and K.A. Safinya, Phys. Rev. A 23, 2969 (1981)

/53/ M. Aymar, R.-J. Champeau, C. Delsart, J.-C. Keller, J. Phys. B 14, 4489 (1981)

/54/ K. Bhatia, P. Grafström, P. Levinson, H. Lundberg, L. Nilsson, and S. Svanberg, Z. Phys. A 303, 1 (1981)

/55/ J.R. Rubbmark, S.A. Borgström, and K. Bockasten, J. Phys. B 10, 421 (1977)

/56/ P.F. Liao, R.R. Freeman, R. Panock, and L.M. Humphrey, Opt. Comm. 34, 195 (1980)

/57/ T.A. Miller and R.S. Freund: Advances in magnetic resonance, Vol. 9, ed. J.S. Waugh (Academic Press, 1977) p. 49

/58/ E.U. Condon & G.H. Shortley: The Theory of Atomic Spectra, University Press, Cambridge 1967

/59/ R. Beigang, K. Lücke, and A. Timmermann, Phys. Rev. A 27, 587 (1983)

/60/ E. Giacobino, E. De Clercq, F. Biraben, G. Grynberg and B. Cagnac, in: Laserspectroscopy IV, eds. H. Walter and K.W. Rothe (Springer Verlag, 1979) p 626

/61/ H. Lêmery, J. Hamel, J. Physique 42, 1081 (1981)

/62/ L.A. Bloomfield, H. Gerhardt, and T.W. Hänsch, Phys. Rev. A 27, 850 (1983)

/63/ M.J. Seaton, Proc. Phys. Soc. 88, 801 (1966)

/64/ U. Fano, J. Opt. Soc. Am. 65, 979 (1975)

/65/ K.T. Lu and U. Fano, Phys. Rev. A 2, 81 (1970)

/66/ C.M. Lee and K.T. Lu, Phys. Rev. A 8, 1241 (1973)

/67/ K.T. Lu, Phys. A 4, 579 (1971)

/68/ M. Aymar, O. Robaux and C. Thomas, J. Phys. B 14, 4255 (1981)

/69/ P. Esherick, Phys. Rev. A 15, 1920 (1977)

/70/ J.A. Armstrong, P. Esherick, and J.J. Wynne, Phys. Rev. A 15, 180 (1977)

/71/ W.R.S. Garton and F.S. Tomkins, Astrophys. J. 158, 1219 (1969)

/72/ U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)

/73/ M. Aymar, private Mitteilung

/74/ J. Neukammer and H. Rinneberg, wird veröffentlicht

/75/ J.L. Carlston, T.J. Mc Ilrath, and W.H. Parkinson, J. Phys. B 8, 38 (1975)

/76/ P. Camus, private Mitteilung

/77/ R.-H. Rinkleff, private Mitteilung

/78/ U. Zwanzig: Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin (1982)

Anhang I : Berechnung der bei der Intermodulationstechnik beobachteten Linienverschmälerung

Fig. I zeigt das im folgenden diskutierte Termschema. Die beiden Sättigungsstrahlen S_1 und S_1' sind gegenüber der Resonanzfrequenz ω_{ab} eines ruhenden Atoms um das Detuning $\Delta_1 = \Omega_1 - \omega_{ab}$ = konstant verstimmt. Die Messgröße ist der mit der Summenfrequenz f_1+f_1' modulierte Anteil des durch die Zelle transmittierten Probenstrahles P als Funktion der Frequenz $\Delta_2 = \Omega_2 - \omega_{cb}$ des Probenstrahles. Die Intensität des Probenstrahles sei so gering, daß die Besetzung des Grundzustandes |b> durch die Anwesenheit dieses Strahles nicht wesentlich beeinflußt wird. Aus diesem Grund wird nur die von den

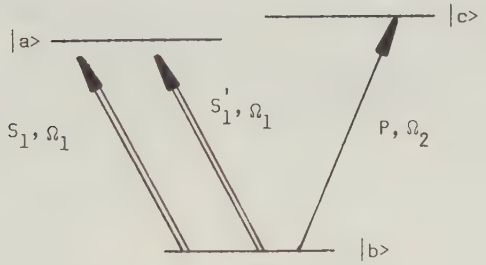


Fig. I Drei-Niveau-System mit den Energielagen der Zustände |a>, |b> und |c>. Eingezeichnet sind die Frequenzen der beiden Laser Ω_1 und Ω_2.

beiden Sättigungsstrahlen erzeugte Änderung der Besetzungszahlen der Niveaus |a> und |b> betrachtet. Unter Vernachlässigung der Repopulation des Zustandes |b> durch den spontanen Zerfall des Zustandes |a> folgt

$$\frac{d}{dt} n_b(v) = \gamma_b \left(n_b^o(v) - n_b(v)\right) - \left(I\,\sigma_1(v) + I\,\sigma_1'(v)\right)\left(n_b(v) - n_a(v)\right) \quad (I)$$

$$\frac{d}{dt} n_a(v) = -\gamma_a \; n_a(v) + \left(I\,\sigma_1(v) + I\,\sigma_1'(v)\right)\left(n_b(v) - n_a(v)\right) \quad (II)$$

Hier bedeuten $\gamma_a = 1/\tau_a$ und $\gamma_b = \gamma_{tr} = 1/\tau_{tr}$ die Relaxationsraten der Zustände $|b\rangle$ und $|a\rangle$. Die Relaxationsrate γ_a ergibt sich aus der endlichen Lebensdauer des Niveaus $|a\rangle$. Die Atome, die mit der Rate $\gamma_{transit} = \gamma_{tr}$ in den Laserstrahl fliegen, befinden sich alle im Grundzustand $|b\rangle$, da der Energieabstand ω_{ab} gegenüber der termischen Energie sehr groß ist. Die Besetzungszahl $n_a^o(v)$ des Niveaus $|a\rangle$ in Abwesenheit der Laserstrahlen verschwindet daher, $n_a^o(v) = 0$. Beide Sättigungsstrahlen hatten die Intensität $I = I_1 = I_1' \simeq 25\ \mu W$, die Wirkungsquerschnitte für die Absorption sind durch

$$\sigma_1(v) = \frac{8\pi}{\hbar^2 c} \; \frac{|\mu_{ab}|^2 \; \gamma_a}{(\Delta_1 + k_1 v)^2 + (\gamma_a)^2} \quad (IIIa)$$

für den Strahl S_1 und

$$\sigma_1'(v) = \frac{8\pi}{\hbar^2 c} \; \frac{|\mu_{ab}|^2 \; \gamma_a}{(\Delta_1 - k_1 v)^2 + (\gamma_a)^2} \quad (IIIb)$$

für den zweiten Sättigungsstrahl S_1' gegeben. Die Intensität I_2 des Probenstrahles wurde um eine Größenordnung kleiner gewählt als die Intensität des Strahles S_1 oder S_1', der Wirkungsquerschnitt $\sigma_2(v)$ läßt sich analog zu IIIa und IIIb schreiben als

$$\sigma_2(v) = \frac{8\pi}{\hbar^2 c} \; \frac{|\mu_{cb}|^2 \; \gamma_c}{(\Delta_2 - k_2 v)^2 + (\gamma_c)^2} \quad (IIIc)$$

Aus den Gleichungen I und II ergibt sich die stationäre Besetzungszahl des Zustandes $|b\rangle$ unter dem Einfluß der beiden Sättigungsstrahlen zu

$$n_b(\nu) - n_b^o(\nu) = \frac{-n_b^o(\nu)\ (I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu))}{\gamma_b\ \{\ 1 + (1/\gamma_a + 1/\gamma_b)\ (I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu))\ \}} \qquad \text{(IV)}$$

Die aus dem Probenstrahl absorbierte Leistung ΔP_2 ist die Faltung der von den beiden Sättigungsstrahlen hervorgerufenen Besetzungszahländerung $n_b(\nu) - n_b^o(\nu)$ mit der Übergangsrate $I_2\ \sigma_2(\nu)$ der mit dem Probenstrahl wechselwirkenden Atome.

$$\Delta P_2 = V \hbar\, \omega_2 \int_{-\infty}^{+\infty} (n_b(\nu) - n_b^o(\nu))\ I_2\ \sigma_2(\nu)\ d\nu \qquad \text{(V)}$$

Da die Dopplerkurve eine um etwa zwei Größenordnungen größere Linienbreite aufweist als die durch die Lebensdauer τ_a verursachte natürliche Linienbreite ($k_1 v >> \gamma_a$) und daher sehr langsam variiert, kann die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung durch

$$n_b^o(\nu) = \frac{n_b^o}{\sqrt{\pi}\ u}\ \exp\ (-\nu^2/u^2) \quad \simeq \quad \frac{n_b^o}{\sqrt{\pi}\ u} \qquad \text{(VI)}$$

für kleine ν angenähert werden, so daß das Integral V übergeht in

$$\Delta P_2 = \frac{n_b^o\ V \hbar\, \Omega_2}{\sqrt{\pi}\ u\ \ \gamma_b} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\{I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu)\}\ I_2\ \sigma_2(\nu)\ \ d\nu}{1 + \ (1/\gamma_a + 1/\gamma_b)\ \{I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu)\}} \ , \qquad \text{(VII)}$$

wobei V das Wechselwirkungsvolumen bedeutet. Der mit der Summenfrequenz f_1+f_1' modulierte Anteil der Besetzungszahl des Zustandes $|b\rangle$ ist proportional zu

$$2\tau \left\{ \frac{I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu)}{1 + 2\tau\,\{I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu)\}} - \frac{I\,\sigma_1(\nu)}{1 + 2\tau\,I\,\sigma_1(\nu)} - \frac{I\,\sigma_1'(\nu)}{1 + 2\tau\,I\,\sigma_1'(\nu)} \right\} =$$

$$\frac{2\tau\,I\,\sigma_1(\nu)}{1 + 2\tau\,I\,\sigma_1(\nu)} \cdot \frac{2\tau\,I\,\sigma_1'(\nu)}{1 + 2\tau\,I\,\sigma_1'(\nu)} \cdot \frac{2 + 2\tau\,\{I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu)\}}{1 + 2\tau\,\{I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu)\}} \simeq$$

$$2\,\frac{2\tau\,I\,\sigma_1(\nu)}{1 + 2\tau\,I\,\sigma_1(\nu)} \cdot \frac{2\tau\,I\,\sigma_1'(\nu)}{1 + 2\tau\,I\,\sigma_1'(\nu)} \qquad \text{(VIII)}$$

mit der Abkürzung $2\tau = (1/\gamma_a + 1/\gamma_b)$. Für geringe Laserintensität I sind die Übergangsraten $I\,\sigma_1(\nu)$ und $I\,\sigma_1'(\nu)$ klein, so daß das Produkt aus der Summe der Übergangsraten und der Wechselwirkungszeit der Atome mit dem Laser gegen 2 und 1 vernachlässigt werden kann ($2\tau\,\{I\,\sigma_1(\nu) + I\,\sigma_1'(\nu)\} \ll 1$). Damit folgt die in Gleichung VIII angegebene Näherung. Die Ableitung der Signalintensitäten ist wegen der in den Ratengleichungen gemachten Näherungen nicht sinnvoll und im Zusammenhang mit dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Experiment nicht von Interesse. Im folgenden wird daher nur die Linienform der Signale diskutiert, um die beobachtete Linienverscmälerung im Rahmen dieses Modells zu erklären. Setzt man den in Gleichung VIII angegebenen Ausdruck für den mit der Summenfrequenz f_1+f_1' modulierten Anteil der Bestzungszahldifferenz $n_b(\nu) - n_b^o(\nu)$ und die Wirkungsquerschnitte $\sigma(\nu)$ (siehe Gleichungen IIIa - IIIc) in Gleichung VII ein, so folgt

$$\Delta P_2 \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_2\,\gamma}{(\Delta_2 - k\nu)^2 + \gamma^2} \cdot \frac{I\,\gamma}{(\Delta_1 - k\nu)^2 + \gamma^2} \cdot \frac{I\,\gamma}{(\Delta_1 + k\nu)^2 + \gamma^2}\,d\nu \qquad \text{(IX)}$$

Bei der Ableitung der letzten Gleichung wurde $\gamma_a = \gamma_c$ gesetzt, da γ_a die Relaxationsrate des $3p\ ^2P_{1/2}$ Zustandes und γ_c entweder die Relaxations-

rate desselben (Fig. 6) oder des $3p\ ^2P_{3/2}$ Zustandes (Fig. 7) bedeuten. Für die beiden an den Na-D-Linien durchgeführten Experimente gilt $\gamma_a = \gamma_c = \gamma$, außerdem kann $k_1 = k_2 = k$ gesetzt werden. Die Integration des Produktes $H(\nu)$ der drei Lorentzfunktionen (Gleichung IX) läßt sich mit Hilfe des Residuensatzes ausführen und liefert

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\nu)\, d\nu = \frac{I_2\, I^2\, 2\pi\, \{3\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + 12\gamma^2\}\, \gamma^3}{2\gamma\ k\ (\Delta_1^2 + \Delta_2^2)\ \{(\Delta_1 - \Delta_2)^2 + 4\gamma^2\}\ \{(\Delta_1 + \Delta_2)^2 + 4\gamma^2\}} \qquad (X)$$

Die Diskussion dieser Gleichung zeigt, daß die Linienbreite für $\Delta_1 = 0$ ein Minimum aufweist. Setzt man $\Delta_1 = 0$ in Gleichung X ein, so folgt der in Kapitel 2.1.2 angegebene Ausdruck

$$\Delta P_2 \propto \frac{4}{3}\ \gamma^2\ \frac{(\Delta_2^2 + 12\gamma^2)}{(\Delta_2^2 + 4\gamma^2)^2} \qquad (2)$$

Anhang II : Berechnung des Verstärkungsfaktors bei der optisch-optischen Doppelresonanz

Ausgehend von den Ratengleichungen

$$\frac{dn_g}{dt} = \gamma_g' (n_g^o - n_g) - I_1 \sigma_1 (n_g - n_i) + A_{ig} n_i$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -\gamma_i' n_i + I_1 \sigma_1 (n_g - n_i) - A_{ig} n_i - I_2 \sigma_2 (n_i - n_f) \qquad \text{(XI)}$$

$$\frac{dn_f}{dt} = -\gamma_f' n_f + I_2 \sigma_2 (n_i - n_f) \quad ,$$

die die Besetzungszahlen der Niveaus $|g\rangle$, $|i\rangle$ und $|f\rangle$ beschreiben, ergeben sich als stationäre Lösungen die Besetzungszahldifferenzen $n_{gi} = n_g - n_i$ und $n_{if} = n_i - n_f$ zu

$$\Delta n_{gi} = n_g^o \gamma_g' \left[(\gamma_i' + A_{ig}) \gamma_f' + I_2 \sigma_2 (\gamma_i' + A_{ig} + \gamma_f') \right] / D$$

$$= \frac{n_g^o}{1 + b (I_1 / I_1^{Sat})} \qquad \text{(XII)}$$

und

$$\Delta n_{if} = n_g^o \gamma_g' I_1 \sigma_1 \gamma_f' / D \quad , \qquad \text{(XIII)}$$

mit der Abkürzung

$$D = \gamma_g' (\gamma_i' + A_{ig}) \gamma_f' + I_1 \sigma_1 (\gamma_g' + \gamma_i') \gamma_f'$$

$$+ I_2 \sigma_2 \gamma_g' (\gamma_i' + A_{ig} + \gamma_f') + I_1 \sigma_1 I_2 \sigma_2 (\gamma_g' + \gamma_i' + \gamma_f') \quad . \qquad \text{(XIV)}$$

Bei den Gleichungen XI bis XIV ist zu beachten, daß die Besetzungszahlen und die Wirkungsquerschnitte $\hbar\omega\sigma$ von der Geschwindigkeit abhängen. Die Größen b und I_1^{Sat} sind im Abschnitt 2.2.1 definiert, die Intensitäten der Laser sind durch I_1 und I_2 gegeben. Die Verlustraten der Zustände $|g\rangle$, $|i\rangle$ und $|f\rangle$

$$\gamma_g' = \gamma_{transit}$$
$$\gamma_i' = \gamma_i - A_{ig} + \gamma_{transit} \qquad \text{(XV)}$$
$$\gamma_f' = \gamma_f + \gamma_{transit}$$

berücksichtigen den Verlust der am optischen Pumpprozess teilnehmenden Atome. Zur Vereinfachung werden die Wirkungsquerschnitte an der Resonanz betrachtet, für den ersten Übergang gilt dann

$$\sigma_1(res) = \frac{8\pi}{\hbar^2 c} |\mu_{ig}|^2 / (\gamma_i + 2\gamma_g') \qquad \text{(XVI)}$$

mit μ_{ig} als Dipolmatrixelement der $6s^2 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$ Resonanzlinie. Die Information über die Linienform, die eine Integration über alle Geschwindigkeiten erfordert, geht bei dieser Vereinfachung verloren. Um die Änderung der transmittierten Laserintensitäten zu berechnen, müssen die Gleichungen

$$dI_1 = -\hbar\omega_1 \sigma_1(res)\, I_1\, \Delta n_{gi}\, dx \qquad \text{und} \qquad \text{(XVII)}$$

$$dI_2 = \hbar\omega_2 \sigma_2(res)\, I_2\, \Delta n_{if}\, dx \qquad \text{(XVIII)}$$

über die Länge der Absorptionszelle integriert werden. Der Wirkungsquerschnitt läßt sich durch den Absorptionskoeffizienten α ausdrücken:

$$\hbar\omega_1 \sigma_1(res) = \alpha_1^o / n_g^o \qquad \text{(XIX)}$$

Setzt man Δn_{gi} (Gleichung XII) und $\sigma_1(res)$ (Gleichung XIX) in Gleichung XVII ein, so ergibt sich

$$dI_1 = - \frac{\alpha_1^o \, I_1}{1 + b \, (I_1/I_1^{Sat})} \, dx$$

oder

$$d\left(\frac{I_1}{I_1^{Sat}}\right) = \frac{\alpha_1^o}{1 + b \, (I_1/I_1^{Sat})} \left(\frac{I_1}{I_1^{Sat}}\right) dx \quad . \qquad (XX)$$

Nach der Separation der Variablen ist das Integral

$$\int_{I_1(0)/I_1^{Sat}}^{I_1(x)/I_1^{Sat}} \frac{1 + b \, (I_1/I_1^{Sat})}{(I_1/I_1^{Sat})} \, d(I_1/I_1^{Sat}) = - \int_0^x \alpha_1^o \, dx' \qquad (XXI)$$

zu lösen. Dieses Integral ist im Taschenbuch der Mathematik von Bronstein und Semendjajew tabelliert, so daß sofort die in Abschnitt 2.2.1 in Gleichung 8 angegebene Lösung folgt. Bei der Integration der Gleichung XVIII, aus der sich die transmittierte Intensität des zweiten Laserstrahles ergibt, kann man wegen der geringen Oszillatorenstärke des oberen Überganges davon ausgehen, daß $I_2(x)$ sich nur geringfügig von $I_2(0)$ unterscheidet. Somit muß das Integral

$$\int_{I_2(0)}^{I_2(x)} dI_2 = \hbar \, \omega_2 \, I_2 \, \sigma_2(res) \int_0^x \Delta n_{if} \, dx' \qquad (XXII)$$

berechnet werden. Die Umformung der Besetzungszahldifferenz (Gleichung 6) unter Verwendung der Gleichungen XII und 6 liefert

$$\Delta n_{if} = a\, \Delta n_{gi}\, I_1\, \sigma_1(res)$$

$$= \frac{a\, \alpha_1^o}{\hbar\, \omega_1} \cdot \frac{I_1}{1 + b\, (I_1/I_1^{Sat})} \quad , \qquad \text{(XXIII)}$$

so daß das Integral XXII übergeht in

$$\int_{I_2(0)}^{I_2(x)} dI_2 = \frac{a\, \hbar\, \omega_2\, I_2\, \sigma_2(res)}{\hbar\, \omega_1} \cdot \int_0^x \frac{\alpha_1^o\, I_1\, dx'}{1 + b\, (I_1/I_1^{Sat})} \qquad \text{(XXIV)}$$

Das auf der rechten Seite stehende Integral entspricht der Differenz $I_1(0) - I_1(x)$ (siehe Gleichung XX). Damit folgt die in Abschnitt 2.2.1 angegebene Gleichung 4.

Anhang III : Zusammenfassung der Messdaten der 6s nℓ $^{1,3}L$ Serien

In den Tabellen I bis VIII sind die Positionen der Hyperfeinlinien der 6s nℓ Serien gelistet. Alle Frequenzabstände $\delta\Omega_2^{A-138}(F_i-F_f)/2\pi$ sind in MHz angegeben und auf das Signal des am häufigsten vorkommenden Isotopes ^{138}Ba bezogen. Die Messwerte $\delta\Omega_2^{A-138}(F_i-F_f)/2\pi$ beinhalten wegen der verwendeten Technik der Zwei-Stufen-Anregung die Struktur des jeweiligen Zwischenzustandes und die Isotopieverschiebungen des ersten Überganges. Die Berücksichtigung dieser Beiträge nach Gleichung 15 liefert die zur weiteren Diskussion benötigten Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Rydbergzustände und die Isotopieverschiebungen der in diese Zustände führenden Übergänge. Diese mit $\delta\omega_2^{A-138}(F_f)/2\pi$ bezeichneten Daten sind in den entsprechenden Abschnitten aufgeführt. In den Tabellen I bis VII sind die Messwerte für die folgenden Übergänge angegeben

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 5d^2\ {}^1D_2 \rightarrow 6s\ np\ {}^1P_1$ (Tabellen Ia,Ib)

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ {}^1P_1 \rightarrow 6s\ nd\ {}^1D_2$ (Tabellen IIa,IIb,IIc)

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ {}^1P_1 \rightarrow 6s\ nd\ {}^3D_2$ (Tabellen IIIa,IIIb)

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ {}^1P_1 \rightarrow 6s\ nd\ {}^3D_1$ (Tabellen IVa,IVb)

$6s\ 6p\ {}^1P_1 \rightarrow 6s\ nd\ {}^3D_1$ (Tabellen IVc,IVd)

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ {}^1P_1 \rightarrow 6s\ 14d\ {}^3D_3$ (Tabelle V)

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 5d^2\ {}^1D_2 \rightarrow 6s\ nf\ {}^1F_3$ (Tabellen VIa,VIb)

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 5d^2\ {}^1D_2 \rightarrow 6s\ nf\ {}^3F_2$ (Tabellen VIIa,VIIb)

$6s^2\ {}^1S_0 \rightarrow 5d^2\ {}^1D_2 \rightarrow 6s\ nf\ {}^3F_3$ (Tabellen VIIIa,VIIIb)

6s np $^1P_1$	$6\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$							
	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2	3/2-1/2	1/2-1/2
n = 10	-1284	-957	-	-168	-	180	541	669
	-514	-459	-	332	369	393	856	878
11	-1219	-886	-664	-	-	153	442	573
	-416	-365	-	317	352	372	771	791
12	-1666	-1331	-	56	283	-	1120	1250
	-851	-804	-	592	627	-	1458	1476
13	-1072	-740	-513	-67	161	291	581	712
	-243	-200	-	475	506	522	927	943
14	-2050	-1709	-1477	380	609	742	1836	1968
	-1196	-1160	-1135	927	955	969	2183	2199
15	-	-	-	-	-	-	-	-
	238	277	304	-60	-32	-	-235	-220
16	-1108	-761	-527	-302	-70	65	205	337
	-235	-195	-167	260	286	302	557	573
17	-1285	-944	-713	-117	116	251	604	737
	-417	-378	-351	446	473	488	957	973
18	-1361	-1022	-788	51	283	417	900	1035
	-496	-459	-432	620	646	660	1265	1280
19	-1353	-1011	-778	273	508	644	1217	1352
	-480	-442	-418	839	864	880	1572	1588
20	-1062	-719	-483	674	906	1041	1606	1744
	-188	-150	-125	1243	1267	1282	1967	1982
21	-	-	-	-	-	-	-	-
	-3693	-3656	-3633	-4510	-4483	-4471	-4875	-4860
22	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-3159	-3135	-1401	-1378	-1362	352	365
23	-3399	-3051	-2817	-1938	-1707	-1568	-160	-25
	-2512	-2474	-2448	-1366	-1343	-1328	203	217
24	-	-	-	-	-	-	-	-
	1138	1174	1198	-2627	-2605	-2591	-3220	-3205
25	-	-	-	-	-	-	-	-
	345	377	402	-1469	-1444	-1430	-2076	-2070
26	-885	-537	-306	-1545	-1311	-1175	-1758	-1624
	-	-	-	-977	-943	-	-1401	-1383
27	-	-	-	-	-	-	-	-
	-182	-147	-	-709	-685	-672	-963	-948
28	-1187	-839	-606	-1124	-889	-760	-1044	-903
	-303	-267	-	-556	-531	-518	-682	-668
29	-1260	-914	-684	-1020	-788	-652	-843	-710
	-376	-342	-317	-450	-425	-412	-483	-468
30	-1320	-974	-741	-952	-719	-583	-703	-569
	-434	-397	-375	-375	-351	-336	-336	-322
35	-1483	-1140	-901	-790	-552	-419	-348	-215
	-592	-559	-533	-212	-188	-	18	30
40	-1559	-1218	-974	-735	-488	-363	-210	-74
	-669	-642	-609	-159	-	-	154	164

Tabelle Ia Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{137}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\ np\ ^1P_1$ Kaskaden. Die erste für jedes n angegebene Zeile bezieht sich auf gegenläufige Laserstrahlen.

$6s\,np\ ^1P_1$	$\delta\omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$							
	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2	3/2-1/2	1/2-1/2
n = 10	-1165	-876	-	-168	32	148	464	581
	-466	-414	-383	292	325	344	759	778
11	-1107	-813	-606	-	-	120	375	493
	-378	-332	-304	277	311	-	682	700
12	-1511	-1216	-	-	231	-	978	1097
	-772	-730	-	516	545	-	1293	1310
13	-968	-674	-471	-67	134	254	507	626
	-217	-178	-151	428	456	-	827	847
14	-1859	-1557	-1350	310	517	637	1618	1738
	-1085	-1052	-1028	815	839	851	1938	1953
15	-	-	-	-	-	-	-	-
	203	-	263	-61	-38	-	-220	-207
16	-1019	-712	-500	-302	-98	-	156	277
	-226	-191	-167	216	242	-	484	499
17	-1183	-880	-677	-139	71	192	507	630
	-393	-358	-334	380	403	416	839	852
18	-1260	-956	-749	-	214	335	771	900
	-473	-439	-415	528	552	565	1108	1122
19	-1267	-964	-754	193	404	528	1048	1170
	-478	-442	-418	715	739	751	1380	1393
20	-1051	-745	-	532	742	862	1392	1514
	-253	-221	-	1057	1079	1093	1729	1738
21	-	-	-	-	-	-	-	-
	-3239	-3202	-3180	-4007	-3984	-3971	-4358	-4344
22	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-2733	-2710	-1055	-1030	-1019	655	667
23	-2996	-2689	-2478	-1568	-1357	-1236	142	265
	-2199	-2169	-2148	-1047	-1022	-1012	480	494
24	-	-	-	-	-	-	-	-
	1053	1081	1103	-2254	-2235	-2221	-2843	-2829
25	-459	-148	59	-	-	-	-	-
	345	377	402	-1242	-1220	-1208	-1816	-1506
26	-768	-464	-	-1341	-1132	-1005	-1546	-1417
	-	-	-	-816	-796	-	-1202	-1190
27	-	-	-	-	-	-	-	-
	-133	-102	-	-592	-570	-	-817	-806
28	-1044	-739	-	-982	-779	-655	-903	-788
	-240	-208	-186	-459	-436	-426	-569	-
29	-1111	-805	-592	-893	-684	-560	-733	-606
	-311	-278	-256	-370	-348	-	-396	-382
30	-1167	-859	-651	-837	-626	-504	-610	-488
	-359	-329	-306	-306	-286	-	-269	-257
35	-1315	-1006	-	-696	-482	-362	-299	-175
	-505	-475	-454	-166	-142	-	42	56
40	-1382	-1079	-861	-647	-424	-313	-175	-50
	-573	-550	-	-	-	-	164	-

Tabelle Ib Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{135}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\,np\ ^1P_1$ Kaskaden. Die für jedes n in der zweiten Zeile eingetragenen Werte wurden mit Laserstrahlen, die sich in dieselbe Richtung ausbreiten, gemessen.

6s nd $^1D_2$	$\delta\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$							
n	5/2-7/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2	3/2-1/2	1/2-1/2
10	1193	-	-	-891	-848	-785	-1361	-1299
11	-463	239	284	742	791	854	1097	1167
12	-173	182	239	437	490	564	645	715
13	-638	275	329	926	981	1058	1373	1448
14	-1131	227	283	1289	1344	1424	2018	2098
15	-594	270	330	890	948	1035	1322	1402
16	-628	276	337	920	981	1066	1370	1453
17	-618	337	397	999	1059	1144	1451	1535
18	-673	339	403	1062	1122	1204	1552	1636
19	-716	392	457	1168	1230	1314	1685	1770
20	-773	-	484	1243	1309	1389	1808	1888
21	-864	483	541	-	1467	1550	2005	2085
22	-736	705	766	1638	1697	1769	2209	2290
23	-946	738	799	1815	1879	1961	2495	2577
24	-1048	883	950	2087	2149	2242	2816	2903
25	-821	1174	1238	2378	2443	2534	3102	3193
26	2374	-472	-405	-2330	-2263	-2177	-3313	-3225
27	1185	83	135	-738	-670	-	-1160	-1065
28	880	219	283	-254	-192	-106	-468	-383
29	640	-	437	-	251	-	146	-
30	480	480	480	480	480	480	480	480
31	444	598	664	-	782	865	856	941
32	421	681	746	887	947	1034	1066	1152
35	869	869	934	-	1272	1358	1497	1584
50	1673	2075	2139	-	2371	2459	2497	2584

Tabelle IIa Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{137}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,nd\ ^1D_2$ Zwei-Stufen Anregungen. Da die Struktur des $6s\,6p\ ^1P_1$ Zwischenzustandes bekannt ist, wurden die Übergänge nur mit gegenläufigen Laserstrahlen gemessen.

6s nd $^1D_2$	$\delta\Omega_2^{135-138}(f_i-f_f)/2\pi$							
n	5/2-7/2	5/2-5/2	3/2-3/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2	3/2-1/2	1/2-1/2
10	1080	-	-	-783	-738	-689	-1201	-1150
11	-404	226	266	671	722	769	991	1046
12	-147	174	227	400	453	509	589	646
13	-562	256	308	837	890	950	1242	1300
14	-982	227	283	1175	1228	-	1824	1883
15	-526	249	308	804	858	923	1193	1260
16	-556	253	312	827	888	-	1233	1302
17	-553	300	360	895	954	1018	1307	1372
18	-602	304	366	950	1012	1081	1395	1462
19	-643	347	412	1042	1106	-	1514	1580
20	-694	373	433	1114	1176	1243	1618	1685
21	-778	417	483	1260	1323	1391	1809	1875
22	-688	603	668	1452	1511	1578	1978	2050
23	-883	638	696	1619	1677	1741	2241	2307
24	-985	753	815	1862	1921	1991	2532	2599
25	-821	1005	1063	2121	2178	2249	2791	2860
26	2147	-389	-324	-2057	-1990	-1920	-2944	-2872
27	1068	83	135	-	-588	-517	-1023	-957
28	782	186	249	-237	-177	-106	-426	-355
29	555	312	377	-	211	-	117	191
30	480	480	480	480	480	480	480	480
31	360	501	566	-	675	747	741	810
32	333	570	634	-	819	887	931	999
35	386	731	793	-	1105	-	1310	1376
50	1404	1790	1857	2016	2085	-	2209	2281

Tabelle IIb Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{135}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,nd\ ^1D_2$ Zwei-Stufen-Anregungen. Die verwendete Nachweistechnik, die optisch-optische Doppelresonanz, ist in Abschnitt 2.2.1 beschrieben.

Zustand	Energie/cm^{-1}	Zustand	Energie/cm^{-1}
6s 10d $^1D_2$	39,998.339	6s 23d $^1D_2$	41,768.349
6s 11d $^1D_2$	40,483.579	6s 24d $^1D_2$	41,792.623
6s 12d $^1D_2$	40,781.420	6s 25d $^1D_2$	41,813.571
6s 13d $^1D_2$	41,007.712	6s 26d $^1D_2$	41,829.487
6s 14d $^1D_2$	41,162.415	5d 7d $^1D_2$	41,841.660
6s 15d $^1D_2$	41,315.547	6s 27d $^1D_2$	41,852.055
6s 16d $^1D_2$	41,417.641	6s 28d $^1D_2$	41,864.689
6s 17d $^1D_2$	41,500.067	6s 29d $^1D_2$	41,877.007
6s 18d $^1D_2$	41,567.184	6s 30d $^1D_2$	41,888.108
6s 19d $^1D_2$	41,622.465	6s 31d $^1D_2$	41,898.206
6s 20d $^1D_2$	41,668.528	6s 32d $^1D_2$	41,907.371
6s 21d $^1D_2$	41,707.296	6s 35d $^1D_2$	41,929.828
6s 22d $^1D_2$	41,740.182	6s 50d $^1D_2$	41,985.979

Tabelle IIc Die Termlagen der 6s nd $^1D_2$ Zustände sind den Referenzen /9/ und /55/ entnommen. Die aus der in Abschnitt 3.5 beschriebenen MQDT erhaltene Zuordnung der 6s 26d J=2 Zustände stimmt mit der in /55/ angegebenen Identifikation überein.

6s nd $^3D_2$	$\delta\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$							
	5/2 - 7/2	5/2 - 5/2	3/2 - 5/2	5/2 - 3/2	3/2 - 3/2	1/2 - 3/2	3/2 - 1/2	1/2 - 1/2
n = 11	1846	-126	-76	-1590	-1539	-1417	-2438	-2374
12	1443	-198	-145	-	-1252	-1180	-1891	-1823
13	2200	102	158	-1567	-1514	-	-2575	-
14	2931	-112	-	-2316	-2255	-2175	-3733	-3653
15	1374	-214	-152	-1491	-1431	-	-2347	-
16	1984	469	530	-1113	-1045	-	-2334	-2252
17	1883	335	396	-1214	-1153	-	-2399	-
18	1880	-129	-66	-1705	-1644	-	-2657	-
19	1901	-2196	-2131	-2886	-2825	-	-3072	-2984
20	1955	-3696	-3629	-3596	-3535	-3447	-3360	-3273
21	1921	-3791	-3729	-	-3689	-3602	-3529	-3443
22	2306	-3299	-3236	-	-3574	-3491	-3691	-3604
23	2493	-2677	-2616	-3549	-3497	-3406	-3897	-3810
24	2796	-1923	-1858	-3451	-3386	-3304	-4134	-4041
25	3000	-1167	-1101	-3245	-3181	-3089	-4262	-4174
26	586	1665	1727	2192	2254	2345	2490	2577
27	2773	2331	2402	-	1650	1740	909	996

Tabelle IIIa Zusammenstellung der Messwerte für die Anregung der 6s nd $^3D_2$ Zustände über den 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand. Die Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ sind auf das Signal des Isotopes ^{138}Ba bezogen. Die in Tabelle IIIa gelisteten Abstände gelten für das Isotop ^{137}Ba.

6s nd $^3D_2$	$\delta\Omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$							
	5/2 - 7/2	5/2 - 5/2	3/2 - 5/2	5/2 - 3/2	3/2 - 3/2	1/2 - 3/2	3/2 - 1/2	1/2 - 1/2
n = 11	1658	-112	-64	-1417	-1369	-1315	-2175	-2120
12	1293	-161	-111	-	-1098	-1043	-1674	-1621
13	1958	-	132	-1405	-1353	-	-2290	-
14	2371	-80	-	-2080	-2021	-1959	-3334	-3271
15	1290	-164	-107	-1335	-1276	-	-2102	-
16	1771	372	431	-	-979	-	-2093	-
17	1694	263	323	-	-1071	-	-2145	-
18	1689	-112	-49	-1523	-1461	-	-2358	-
19	1725	-1812	-1758	-2516	-2454	-2391	-2713	-2645
20	1772	-3215	-3153	-	-3109	-3035	-2973	-2899
21	1809	-3301	-3241	-	-3241	-3173	-3123	-3056
22	2072	-2831	-2764	-	-3131	-3062	-3268	-3199
23	2246	-2245	-2184	-	-3050	-2982	-3447	-3379
24	2524	-1582	-1517	-3018	-2961	-2888	-3662	-3593
25	2692	-961	-894	-2848	-2785	-2711	-3787	-3717
26	388	1425	1485	1934	1997	2073	-	2309
27	2458	2062	2126	-	1463	1535	819	891

Tabelle IIIb Messwerte der $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ nd\ ^3D_2$ Zwei-Stufen-Anregungen für das Isotop ^{135}Ba. Als Frequenznullpunkt wurde das Signal des Isotopes ^{138}Ba gewählt.

$6s\,nd\ ^3D_1$	$\delta\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$						
	5/2 - 5/2	3/2 - 5/2	5/2 - 3/2	3/2 - 3/2	1/2 - 3/2	3/2 - 1/2	1/2 - 1/2
n = 12	-1163	-1107	1073	1132	1199	2446	-
13	-1379	-1324	1006	1060	-	2524	-
14	-1638	-1581	883	939	-	2578	-
17	-1944	-1887	559	-	706	2441	-
18	-1219	-1156	815	888	969	2165	2251

$6s\,ns\ ^3D_1$	$\delta\Omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$						
n = 12	-1035	-980	964	1015	-	2194	-
13	-1217	-1160	912	966	-	2270	-
14	-1427	-1375	821	876	-	2324	-
17	-1678	-1620	559	-	-	2223	-
18	-1062	-997	756	815	-	1963	2038

Tabelle IVa,IVb Beobachtete Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ der ungeraden Isotope vom Signal des Isotopes ^{138}Ba. In Tabelle IVa sind die bei der Zwei-Stufen-Anregung $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\,nd\ ^3D_1$ für das Isotop ^{137}Ba gemessenen Werte angegeben. Die in Tabelle IVb zusammengestellten Daten gelten für das Isotop ^{135}Ba.

$6s\,nd\ ^3D_1$	$\delta\omega_2^{137-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{137-138}(NME)$			$\delta\omega_2^{135-138}(F_f)/2\pi - \delta\nu_2^{135-138}(NME)$		
	5/2	3/2	1/2	5/2	3/2	1/2
n = 12	-1373	864	2140	-1266	731	1909
13	-1592	792	2255	-1450	678	1981
14	-1852	669	2306	-1664	586	2033
17	-2161	346	2164	-1915	323	1927
18	-1434	604	1888	-1295	518	1693

Tabelle IVc Die in dieser Tabelle angegebenen Daten sind nach Gleichung 15 um die Aufspaltung des Zwischenzustandes und um die Isotopieverschiebung im ersten Übergang ($6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\,6p\ ^1P_1$) korrigiert, so daß die Hyperfeinstrukturaufspaltungen der $6s\,nd\ ^3D_1$ Rydbergzustände folgen.

Zustand	Energie/cm^{-1}	Zustand	Energie/cm^{-1}
6s 10d $^3D_1$	39,892.19	6s 23d $^3D_1$	41,766.30
6s 11d $^3D_1$	40,407.38	6s 24d $^3D_1$	41,791.08
6s 12d $^3D_1$	40,748.00	6s 25d $^3D_1$	41,812.40
6s 13d $^3D_1$	40,982.35	6s 26d $^3D_1$	41,831.16
6s 14d $^3D_1$	41,162.99	6s 27d $^3D_1$	41,847.75
6s 15d $^3D_1$	41,299.55	6s 28d $^3D_1$	41,862.29
6s 16d $^3D_1$	41,406.49	6s 29d $^3D_1$	41,875.19
6s 17d $^3D_1$	41,491.53	6s 30d $^3D_1$	41,886.70
6s 18d $^3D_1$	41,558.98	6s 31d $^3D_1$	41,897.02
6s 19d $^3D_1$	41,617.77	6s 32d $^3D_1$	41,906.31
6s 20d $^3D_1$	41,664.65	6s 35d $^3D_1$	41,928.78
6s 21d $^3D_1$	41,704.17		
6s 22d $^3D_1$	41,737.72		

Tabelle IVd Die Termlagen der 6s nd $^3D_1$ Niveaus sind Referenz /38/ entnommen. Der in Referenz /55/ als 6s 12d $^3D_2$ bezeichnete Zustand bei der Energie 40,748.00 cm^{-1} ist der 6s 12d $^3D_1$ Zustand, wie aus der Hyperfeinstruktur-aufspaltung hervorgeht.

6s 14d $^3D_3$	$\delta\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$	$\delta\Omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$
5/2 - 7/2	2482	2721
5/2 - 5/2	359	537
3/2 - 5/2	416	590
5/2 - 3/2	-	-
3/2 - 3/2	-1379	-982
1/2 - 3/2	-	-

Tabelle V Hyperfeinstruktur der $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s\ 6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s\ 14\ ^3D_3$ Zwei-Stufen-Anregung. Da für die geraden Isotope der 6s 14d $^3D_3$ Zustand vom 6s 6p $^1P_1$ Zwischenzustand aus nicht erreicht werden kann, wurde als Frequenznullpunkt das Signal des Isotopes ^{138}Ba des 6s 14d $^3D_2$ Zustandes gewählt.

6s nf $^1F_3$	$\delta\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$								
n	7/2-9/2	7/2-7/2	5/2-7/2	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2
10	-2647	-587	-249	-	1225	1457	-	2455	2586
	-1796	250	298	1728	1773	1801	2769	2799	2816
11	-921	364	709	1105	1444	1676	1881	2115	2248
	-68	1213	1254	1946	1985	2015	2414	2447	2464
12	-3637	-2030	-1686	-	-	276	-	2231	2361
	-2762	-1164	-1121	562	600	630	2546	2571	2586
13	-3371	-1331	-991	471	811	1044	2260	2495	2629
	-2501	-468	-426	1333	1371	1397	2823	2848	2866
14	-3284	-1126	-784	672	1015	1245	2378	2610	2745
	-2417	-260	-221	1534	1576	1606	-	2962	2979
15	-3138	-1018	-673	702	1043	1273	2310	2544	2676
	-2264	-147	-106	1572	1609	1638	2875	2900	2914
16	-2805	-916	-572	594	938	1172	2037	2271	2406
	-1934	-	-	1466	1504	1530	2602	2627	2639
5d nl	-1825	-793	-448	-	358	591	935	1168	1302
	-950	84	122	888	925	948	1501	1526	1538
17	-1509	-830	-485	-	-	237	-	564	700
	-628	54	89	-	575	597	-	931	946
18	-1867	-856	-510	-	265	498	810	1044	1178
	-984	-	63	800	835	861	1383	1407	1422
19	-1907	-860	-514	-	295	531	881	1114	1250
	-1029	-	63	-	875	898	1467	1484	1498
20	-1922	-849	-505	-	322	557	916	1148	1282
	-1041	-	71	860	893	920	1493	1517	1532
21	-1921	-835	-490	-	348	582	940	1178	1313
	-1042	46	82	885	919	944	1516	1540	1554
22	-1915	-820	-473	-	365	598	958	1194	1325
	-1032	-	102	909	944	966	1538	1561	1576
23	-1887	-791	-450	-	383	617	974	1204	1340
	-1004	91	125	925	958	985	1544	1565	1581
24	-1859	-770	-418	-	396	631	975	1207	1340
	-967	118	156	939	976	998	1553	1574	1589
25	-1803	-735	-386	-	418	649	977	1214	1345
	-914	155	189	-	992	1016	1556	1579	1590
26	-1755	-698	-351	-	437	672	982	1218	1354
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-1516	-531	-179	-	533	770	-	1258	1392
	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle VIa Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{137}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die Zwei-Stufen-Anregungen $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\ nf\ ^1F_3$. Die erste für jedes n angegebene Zeile wurde mit gegenläufigen Laserstrahlen gemessen.

6s nf $^1F_3$	$\delta\omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$								
n	7/2-9/2	7/2-7/2	5/2-7/2	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2
10	-2418	-577	-274	-	1058	1265	-	2170	2288
	-1646	191	228	1523	1556	1585	2463	2490	2504
11	-994	226	530	931	1237	1444	-	1865	1996
	-218	994	1034	1696	1731	1757	2153	2177	2192
12	-3211	-1729	-1426	-	129	333	-	1967	2089
	-2418	-946	-908	600	-	664	2266	2291	2301
13	-3003	-1173	-868	426	729	940	1996	2207	2327
	-2212	-384	-348	1213	1246	1270	2510	2535	2549
14	-2939	-1107	-703	593	896	1104	2099	2307	2430
	-2151	-221	-184	-	1411	1434	2612	2637	2651
15	-2815	-914	-615	612	916	1125	2038	2246	2370
	-2023	-127	-93	1402	1436	1459	2558	2580	2593
16	-2527	-833	-528	512	817	1029	1796	2007	2128
	-1730	-	-	1308	1338	1363	2316	2337	2351
5d nl	-1659	-733	-427	-	292	503	807	1017	1137
	-862	62	84	778	811	835	1337	1350	1362
17	-1376	-770	-461	-	-21	188	-	485	609
	-578	36	69	-	506	526	-	826	838
18	-1694	-791	-481	-	211	422	701	909	1034
	-891	-	46	705	734	757	1227	1249	1261
19	-1731	-790	-486	-	242	454	762	972	1095
	-933	-	46	-	775	795	-	1314	1327
20	-1744	-784	-476	-	262	472	789	1001	1124
	-941	-	52	759	792	812	1320	1343	1354
21	-1746	-770	-466	-	282	492	815	1024	1149
	-948	-	58	775	807	829	1343	1365	1376
22	-1745	-763	-457	-	296	504	825	1037	1161
	-939	41	73	793	827	847	1360	1382	1394
23	-1720	-740	-438	-	310	518	-	1049	1174
	-916	60	91	807	838	860	1364	1387	1398
24	-1701	-722	-419	-	318	530	836	1050	1170
	-887	-	-	-	850	872	1368	1390	1402
25	-1654	-699	-386	-	333	544	840	1048	1172
	-848	111	142	-	864	885	-	1390	1404
26	-1612	-668	-360	-	348	560	-	1051	1177
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-1415	-531	-	-	421	638	-	1079	1205
	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle VIb Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{135}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die Zwei-Stufen-Anregungen $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\,nf\ ^1F_3$. Die zweite für jedes n angegebene Zeile wurde mit Laserstrahlen, die sich in dieselbe Richtung ausbreiten, gemessen.

$6s\,nf\ ^3F_2$ $\qquad 6\Omega_2^{137-138}(F_i-F_f)/2\pi$

	7/2-7/2	5/2-7/2	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2	3/2-1/2	1/2-1/2
n = 7	-2865	-2537	-627	-299	-	1355	1578	1707	2592	2721
	-2080	-2027	154	212	248	1865	1902	1923	2918	2938
8	-2982	-2651	-684	-348	-	1368	1593	1723	2656	2786
	-2172	-2123	132	180	213	1899	1932	1950	2998	3016
9	-1623	-1283	171	507	735	1619	1846	1977	2470	2601
	-789	-744	1001	1047	1077	2159	2190	2207	2812	2830
10	-1962	-1624	-569	-229	-	760	990	1123	1586	1718
	-1120	-1077	-	316	345	1307	1337	1354	1932	1949
11	-2844	-2503	-568	-229	-	1407	1637	1771	2621	2754
	-1984	-1943	283	328	356	1960	1988	2005	2969	2887
12	-2932	-2589	-	-261	-34	1418	1650	1782	2673	2807
	-2073	-2034	-	292	319	1984	2010	2027	3037	3052
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-2144	-2104	191	228	254	1952	1980	1995	3041	3056
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-2225	-2187	107	146	172	1911	1938	1953	3046	3058
15	-3097	-2752	-805	-460	-	1298	1531	1666	2644	2778
	-2228	-2190	72	106	133	1866	1893	1908	3007	3023
16	-2342	-1999	-292	52	284	1408	1641	1776	2420	2554
	-1473	-1434	584	621	647	1980	2004	2019	2782	2795
17	-2527	-	-253	-	316	1591	1821	1959	2679	2819
	-1654	-	620	656	678	2156	2180	2192	3039	3052
18	-3332	-2986	-1036	-689	-456	1192	1423	-	2697	2825
	-2449	-2413	-149	-114	-89	1758	1781	-	3054	3070
19	-3598	-3248	-	-1054	-	925	1159	-	2696	2833
	-2711	-2673	-515	-477	-452	1492	1518	-	3055	3071
20	-3219	-2873	-1137	-790	-555	980	1214	1349	2460	2596
	-2333	-2298	-249	-213	-188	1560	1584	1599	2829	2844
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-3411	-3375	-1746	-1707	-1686	-	-	30	3053	3067

Tabelle VIIa Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{137}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die Zwei-Stufen-Anregungen $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\,nf\ ^3F_2$. Die erste für jedes n angegebene Zeile wurde mit gegenläufigen Laserstrahlen gemessen.

6s nf $^3F_2$	$\delta\Omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$									
	7/2-7/2	5/2-7/2	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2	3/2-1/2	1/2-1/2
n = 7	-2569	-2277	-570	-277	-	1194	1395	1513	2297	2414
	-1856	-1808	145	193	224	1665	1698	1718	2598	2619
8	-2674	-2377	-617	-322	-	1206	1408	1527	2351	2469
	-1937	-1892	124	167	196	1696	1725	1743	2670	2687
9	-1572	-1272	80	376	583	1404	1609	1728	2183	2304
	-813	-773	834	875	902	1900	1928	1943	2503	2519
10	-1771	-1470	-526	-228	-	663	868	990	1400	1524
	-1006	-968	240	275	305	1165	1191	1206	1723	1739
11	-2565	-2260	-529	-229	-	1234	1440	1562	2319	2440
	-1782	-1746	248	284	308	1742	1766	1780	2644	2658
12	-2639	-2335	-	-261	-51	1246	1451	1574	2364	2486
	-1859	-1822	220	253	279	1762	1788	1802	2703	2717
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-2144	-2104	191	228	254	1952	1980	1995	3041	3056
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-2225	-2187	107	146	172	1911	1938	1953	3046	3058
15	-3097	-2752	-805	-460	-	1298	1531	1666	2644	2778
	-2228	-2190	72	106	133	1866	1893	1908	3007	3023
16	-2148	-1842	-305	-	207	1222	1432	1554	2138	2259
	-1357	-1323	487	521	543	1747	1769	1782	2476	2489
17	-2316	-	-281	-	230	1383	1591	1713	2371	2493
	-1526	-	515	551	-	1904	1925	-	2704	2719
18	-2966	-2664	-902	-593	-389	1066	1279	-	2385	2508
	-2164	-2130	-101	-68	-46	1590	1612	-	2720	2732
19	-3188	-	-	-889	-	867	1075	-	2384	2506
	-2379	-	-391	-358	-	1387	1410	-	2712	2727
20	-2858	-2554	-983	-677	-465	887	1098	1214	2173	2296
	-2055	-2022	-176	-144	-124	1421	1444	1455	2517	2531
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-2987	-2956	-1425	-1392	-1371	205	-	237	2715	2731

Tabelle VIIb Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{135}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die Zwei-Stufen-Anregungen $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\,nf\ ^3F_2$. Die zweite für jedes n angegebene Zeile wurde mit Laserstrahlen, die sich in dieselbe Richtung ausbreiten, gemessen.

6s nf $^3F_3$	$\delta\Omega_2^{137-138}(f_i-F_f)/2\pi$								
n	7/2-9/2	7/2-7/2	5/2-7/2	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2
7	35	-803	-476	-	-1191	-969	-	-1518	-1390
	824	-	-	-	-678	-642	-	-1193	-1174
11	1481	-826	-487	-2635	-2295	-2062	-3593	-3361	-3229
	2330	-	67	-1778	-1740	-1711	-3037	-3011	-2994
12	1755	-807	-467	-	-2503	-2273	-3986	-3758	-3624
	2626	52	90	-1992	-1957	-1927	-3440	-3411	-3395
13	1982	-752	-412	-2986	-2642	-2407	-4296	-4062	-3929
	2833	113	152	-2111	-2073	-2045	-3720	-3690	-3675
14	2097	-681	-339	-	-2657	-2426	-4417	-4187	-4053
	2962	189	225	-	-2081	-2057	-3832	-3808	-3793
15	2089	-644	-301	-2946	-2606	-2370	-4371	-4138	-4005
	2963	223	263	-2086	-2052	-2024	-	-3794	-3781
16	2066	-1200	-856	-	-3110	-2878	-	-4374	-4241
	2936	-328	-289	-	-2539	-2518	-	-4011	-3998
17	1440	-1250	-906	-	-2672	-2439	-	-3583	-3447
	2308	-	-328	-	-2078	-2053	-	-	-3175
18	767	-430	-83	-1639	-1294	-1060	-2386	-2151	-2018
	1638	449	484	-749	-715	-693	-1806	-1783	-1771
19	1036	-201	145	-1546	-1201	-967	-2562	-2331	-2194
	1921	684	720	-	-633	-603	-	-1970	-1954
20	1051	-	78	-1878	-1535	-1299	-2845	-2613	-2479
	1942	-	494	-995	-956	-932	-	-2246	-2232
21	1011	446	790	-	-29	204	-1129	-895	-759
	1893	1330	1367	509	543	568	-552	-529	-515

Tabelle VIIIa Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{137}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die Zwei-Stufen-Anregungen $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\,nf\ ^3F_3$. Die erste für jedes n angegebene Zeile wurde mit gegenläufigen Laserstrahlen gemessen.

$\delta\Omega_2^{135-138}(F_i-F_f)/2\pi$

6s nf $^3F_3$									
n	7/2-9/2	7/2-7/2	5/2-7/2	7/2-5/2	5/2-5/2	3/2-5/2	5/2-3/2	3/2-3/2	1/2-3/2
7	19	-743	-450	-	-1094	-891	-	-1390	-1263
	735	-	-	-	-621	-590	-	-1080	-1061
11	1301	-762	-460	-2378	-2075	-1869	-	-3029	-2908
	2074	-	47	-	-1567	-1541	-2725	-2700	-2687
12	1546	-749	-449	-	-2273	-2062	-	-3386	-3268
	2324	-	67	-	-1763	-1740	-3090	-3065	-3048
13	1746	-710	-412	-	-2395	-2190	-3868	-3659	-3540
	2520	76	113	-1912	-1877	-1849	-3343	-3321	-3304
14	1847	-651	-351	-	-2426	-2212	-3984	-3777	-3653
	2634	138	173	-	-1893	-1868	-3444	-3422	-3413
15	1838	-620	-317	-2681	-2370	-2169	-3945	-3735	-3617
	2636	166	199	-	-1870	-1848	-	-3417	-3406
16	1823	-1067	-762	-	-2781	-2575	-	-3925	-3803
	2613	-274	-243	-	-2265	-2244	-	-3589	-3571
17	1262	-1106	-798	-	-2385	-2175	-	-3213	-3089
	2055	-	-264	-	-	-1815	-	-	-2832
18	661	-451	-138	-	-1232	-1022	-2194	-1984	-1861
	1447	352	383	-	-701	-681	-1663	-1642	-1628
19	900	-257	49	-1488	-1183	-967	-2386	-2175	-2050
	1706	542	575	-	-656	-633	-	-1840	-1829
20	916	-	-133	-1756	-1452	-1242	-	-2398	-2273
	1729	-	391	-	-	-897	-	-2060	-2044
21	880	300	608	-	-199	-	-1259	-1048	-927
	1685	1107	1140	298	329	351	-729	-708	-694

Tabelle VIIIb Frequenzabstände der Hyperfeinübergänge $F_i \rightarrow F_f$ des Isotopes ^{135}Ba vom Signal des Isotopes ^{138}Ba für die Zwei-Stufen-Anregungen $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5d^2\ ^1D_2 \rightarrow 6s\,nf\ ^3F_3$. die zweite für jedes n angegebene Zeile wurde mit Laserstrahlen, die sich in dieselbe Richtung ausbreiten, gemessen.

Herrn Prof. E. Matthias danke ich für seine Unterstützung, die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse an ihrem Fortgang.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Rinneberg, dessen Mitwirkung an allen Experimenten und bei der Analyse der Ergebnisse zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beitrug.

Ferner möchte ich Herrn Dr. P. Camus danken, daß er die Termlagen verschiedener Rydbergserien bereits vor der Veröffentlichung zur Verfügung stellte.

Mein Dank gilt weiter allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe 'Laserspektroskopie', der Werkstatt und allen technischen Angestellten für ihre Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Atom- und Festkörperphysik des Fachbereiches Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 161) unterstützt.

Jörg Neukammer

Lebenslauf

5. 3. 1955	Geboren in Berlin
April 1961	Einschulung in die Eduart-Möricke-Grundschule in Berlin-Neukölln
April 1967	Wechsel in die Ernst-Abbe-Oberschule
Dezember 1973	Reifeprüfung
April 1974	Beginn des Studiums der Physik an der Freien Universität Berlin
Mai 1976	Diplom-Vorprüfung
1977 - 1979	Anfertigung einer experimentellen Diplomarbeit mit dem Thema: 'Polarisationsspektroskopie am Kr I mit Hilfe eines schmalbandigen Farbstofflasersystems'
19.12.1979	Diplomprüfung in Physik
1.1.1980 bis 30.9.1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Sonderforschungsbereiches 161 am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin
ab 1.10.1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Atom- und Festkörperphysik der Freien Universität Berlin
Familienstand	Seit dem 18.8.1982 mit Vera Neukammer, geb. Schiefer verheiratet. Am 28.8.1982 wurde unserer Sohn Robert geboren.